Beiträge

zur

Kenntnis primärer Nitrokörper.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Carl Winter
aus M.-Gladbach.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob in Erlangen.

Beiträge

zur

Kenntnis primärer Nitrokörper.

Inaugural-Dissertation

zur

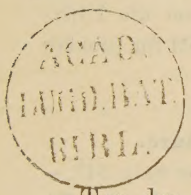
Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität München



vorgelegt von

Carl Winter
aus M.-Gladbach.

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juli 1903.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob in Erlangen.

Inhalts-Übersicht.

Seite

Einleitung 1

I. Über ωω-Phenylnitropropen. ($C_6H_5CH = CH - CH_2NO_2$).
Von den beiden denkbaren Isomeren: $C_6H_5-CH = CH-CH_2-NO_2$ und $C_6H_5CH_2 - CH = CHNO_2$ ist ersteres die stabile Form. Letzteres konnte nicht erhalten werden. — Darstellung: 1. aus Phenylacetaldehyd und Nitromethan, 2. aus Nitrophenylisokrotonsäureester. — Auch Iso-Phenylnitropropen: $C_6H_5CH = CH - CH = NOOH$ (Smp. 74—76°) wurde erhalten 8

II. Diazobenzolsulfosäure als Reagens auf die primäre Isonitroform.
Primäre Nitrokörper kuppeln mit Diazobenzolsulfosäure in saurer Lösung, sekundäre nicht. Die Reaktion ist demnach auch zur Unterscheidung primärer und sekundärer Nitrokörper an Stelle der V. Meyer'schen Nitrolsäure-Reaktion anwendbar. Betrachtung über die Stabilitätsverhältnisse der Isonitrokörper 29

III. Kondensationsversuche mit ω-Nitroacetophenon.
Die Kondensation von $C_6H_5COCH_2NO_2$ mit Benzaldehyd oder Anisaldehyd gelang nicht. — Bis jetzt überhaupt keine primären Nitrokörper sauer kondensiert. — Als einzige Erklärung für diese merkwürdige Tatsache sei die Flürscheim'sche Formulierung $R-CH-N-OH$ ($\diagdown O \diagup$) für primäre Nitrokörper zitiert 35

IV. Über Benzoylmethylnitrolsäure.
Dieselbe repräsentiert einen sehr zersetzlichen Körper Smp. 54°. — Bei der Zersetzung entsteht Diphenylnitrosacyl oder Dibenzoylglyoximperoxyd. Demnach wird auch die von Hollemann ausgeführte Darstellung des Diphenyldinitrosacyls aus Acetophenon und konz. Salpetersäure über die intermediär gebildete Benzoylnitrolsäure verlaufen.

Glyoximperoxyde der Formel:

$$\begin{array}{l} R-C=NO \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ R-C=NO \end{array}$$

scheinen allgemeine Zersetzungsprodukte der Nitrolsäuren zu sein 48

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde unter der liebenswürdigen, meine Studien in jeder Weise fördernden Leitung des Herrn Professor Joh. Thiele im chem. Laboratorium des Staates zu München in Angriff genommen. Nach dessen Berufung nach Strassburg wurde sie im chem. Laboratorium der dortigen Universität zu Ende geführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Joh. Thiele, sowie Herrn Geheimrat Prof. Dr. Adolf Ritter v. Baeyer für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die auffällige Tatsache, dass nicht freie Nitroparaffine, sondern nur Nitroparaffine in alkalischer Lösung — also in Form ihrer Alkalisalze — die typische Reaktionsfähigkeit gegen Brom, salpetrige Säure und Diazobenzolsulfosäure zeigen, wurde schon von Viktor Meyer entdeckt. Die Erkenntnis aber, dass diese Erscheinung darauf beruht, dass die Alkalisalze dieser Nitroparaffine anders konstituiert sind als die freien Nitrokörper, brach sich erst viel später Bahn.

In den Jahren 1893/96 berichteten Hantzsch[1]), Hollemann[2]) und Konovalow[3]) unabhängig von einander über die Entdeckung und Isolierung zweier isomerer Formen bei den primären und sekundären, also den zur Salzbildung befähigten Nitrokörpern. Alle drei hatten ihre Entdeckungen an dem Phenylnitromethan bezw. seinen im Kern substituierten höher schmelzenden Derivaten gemacht. Die gefundenen Isomeren wurden von genannten Forschern dadurch scharf charakterisiert, dass das eine ein neutraler Körper, das andere eine Säure etwa so stark wie die Essigsäure war.

Für die Isomeren wurden verschiedene Konstitutions-Formeln aufgestellt[4]). Allgemeine Anerkennung hat die Nef'sche Formulierung gefunden:

$$R-CH_2-N\begin{matrix}O\rightarrow\\ \diagdown\\ \diagup\\ O\leftarrow\end{matrix} \qquad R-CH=N\begin{matrix}=O\\ -OH\end{matrix}$$

echter, indiff. Nitrokörper — saurer Isonitrokörper.

1) Ber. 29, 699.

2) Rec. d. trav. chim. d. P-Bas. 14, 128.

3) I. d. russ. chem. Ges. 1893, 513. 1894, 78. Ref.-Ber. 29, 2193.

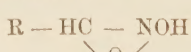
4) Hantzsch, Ber. 29, 3351. — Nef, Ber. 29, 1224.

Folgendes über die Beziehungen zwischen beiden Isomeren: Der echte Nitrokörper ist die stabile Form. Er wird durch Alkalien, bei einigen Nitrokörpern sogar schon durch ionisierende Lösungsmittel, wozu in letzter Linie auch verdünnte Säuren zu rechnen sind [1]), zu dem sauren Isonitrokörper isomerisiert. Die primären und sekundären Nitrokörper funktionieren also nur scheinbar als Säuren und werden deshalb von Hantzsch zur Klasse der von ihm entdeckten Pseudosäuren gezählt. Die tertiären Nitrokörper existieren naturgemäss nur in der einen indifferenten Form. Wird ein Salz des Isonitrokörpers angesäuert, so entsteht zunächst der freie saure Isonitrokörper, der sich aber bald langsamer, bald schneller, oft momentan in den echten Nitrokörper znrückverwandelt. Durch rasch aufeinanderfolgende Leitfähigkeitsbestimmungen, einer Methode, deren sich zuerst Hollemann[2]) bediente, kann der Übergang der sauren in die indifferente Form leicht verfolgt werden.

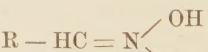
Eine chemische Reaktion, die es gestattet, in der angesäuerten Lösung den allmählichen Übergang der Isoform in den echten Nitrokörper zu beobachten, kennt man bisher nicht. Es sei aber gleich hier erwähnt, dass ich das Verhalten der

---

Neuerdings scheint mit dieser eine von Flürscheim (I. f. pr. Chemie 66, 16 und 321) aufgestellte Formel in Konkurrenz treten zu wollen. Sie lautet:



echter Körper



Isokörper

(bleibt wie bei Nef.)

Interessant ist besonders der Weg, auf dem Flürscheim zu seiner Formulierung kommt. Dieselbe erklärt die meisten Reaktionen der Nitrokörper leicht und elegant. Wenn sie trotzdem vorliegender Arbeit nicht zu Grunde gelegt ist, so war dafür der Umstand ausschlaggebend, dass die Existenz einer Hydroxylgruppe in dem echten Nitrokörper von Flürscheim bis jetzt noch nicht bewiesen wurde.

1) Vergl. S. 29.

2) Rec. d. trav. d. P-Bas. 14, 121; vergl. Hantzsch, Ber. 29, 2258.

Isoform gegen Diazobenzolsulfosäure zu einer solchen Reaktion ausgearbeitet habe. Dieselbe ist in Abschnitt 2 ausführlich behandelt. Ohne selbstverständlich für genaue Bestimmungen die Leitfähigkeitsmethode entbehrlich zu machen, leistet dieselbe zur schnellen vorläufigen Orientierung gute Dienste.

Die Rückisomerisierung der Isokörper zu den echten Nitrokörpern stellt nun in den wenigsten Fällen eine glatte Reaktion dar. Die labilen Isokörper gehen dabei zum Teil in Zersetzungs-, zum Teil in Umlagerungsprodukte über. Als die wichtigsten Erscheinungen dieser Art seien die Nef'sche Zersetzung[1]) und die Bamberger'sche Umlagerung[2]) angeführt.

Erstere kommt so zu Stande, dass der Isokörper sich in Aldehyd bezw. Keton und Stickoxydul spaltet, also:

$$2\,R-CH=NOONa + 2HCl =$$

$$2\,R-C\begin{matrix}H\\=O\end{matrix} + \begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\!\!>O + 2NaCl + H_2O$$

und

$$2\,\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=NOONa + 2HCl =$$

$$2\,\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=O + \begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\!\!>O + 2NaCl + H_2O.$$

Durch Zusatz der genau berechneten Säuremenge und nicht mehr, sowie durch Arbeiten in der Kälte kann diese Spaltung zurückgedrängt werden.

Die Bamberger'sche Umlagerung besteht darin, dass ein Teil des Isokörpers, statt in den echten Nitrokörper, in Hydroxamsäure übergeht:

$$R-CH=NOOH \rightarrow R-C\begin{matrix}OH\\ \diagdown\!\!\diagup\\ NOH\end{matrix}$$

Die Umlagerung tritt nur in sehr geringem Masse ein.

---

1) Ann. 280, 264.

2) Ber. 35, 45.

I.

Über $\omega\omega$-Phenylnitropropen

$C_6H_5CH = CH - CH_2NO_2$.

A. Allgemeines.

Das höhere Homologe des Phenylnitroäthylens ist das $\omega\omega$-Phenylnitropropen [1]).

Während dieses schon lange bekannt ist, dargestellt sowohl durch Nitrierung von Styrol, als auch durch Kondensation von Benzaldehyd mit Nitromethan, wurde jenes bisher noch nicht erhalten.

Beim Phenylnitroäthylen ist — von Stereoisomerie abgesehen — nur eine Form:

$$C_6H_5 - CH = CH - NO_2 \text{ möglich;}$$

beim $\omega\omega$-Phenylnitropropen sind dagegen schon zwei Isomere:

I. II.

$C_6H_5 - CH_2 - CH = CHNO_2$; $C_6H_5CH = CH - CH_2NO_2$

denkbar.

Um beide zu erhalten, wurden für die Darstellung des Phenylnitropropens zwei von einander gänzlich verschiedene Wege eingeschlagen, von denen der eine zur Formel I., der andere zur Formel II. hätte führen sollen.

Die Darstellung des ersten

I. $C_6H_5 - CH_2 - CH = CHNO_2$

sollte durch Kondensation von Phenylacetaldehyd mit Nitromethan versucht werden. Das zweite:

---

1) Das $\omega\beta$-Phenylnitropropen: $C_6H_5 - CH = \overset{\diagup CH_3}{C}NO_2$ ist bereits von Priebs beschrieben. Vergl. Ann. 225, 353.

$$\text{II.}\quad C_6H_5 - CH = CH - CH_2NO_2$$

hatte Herr Professor Thiele selbst vor kurzem durch Kohlensäureabspaltung aus Nitrophenylisokrotonsäure erhalten:

$$C_6H_5 - CH = CH - \underset{\underset{NO_2H.}{\|}}{C} - COOH$$

Ich muss hier vorausschicken, dass der Vergleich der nach I. und II. erhaltenen Phenylnitropropene die Identität beider Verbindungen ergab; und zwar hatten beide die Formel:

$$C_6H_5 - CH = CH - CH_2NO_2.$$

Dieses Resultat war nun keineswegs überraschend, sondern vielmehr auf Grund theoretischer Betrachtung — zu deren Bestätigung eben die vorliegende Arbeit dienen sollte — vorausgesehen worden.

Die Darstellung des Propens musste in beiden Fällen über die Isoform erfolgen. Es konnte nun der Körper I

$$C_6H_5 - CH_2 - CH = CHNO_2$$

— angenommen, er hätte sich wirklich intermediär gebildet — zur Salzbildung entweder ein H-Atom der Methylengruppe heranziehen:

$$C_6H_5 - CH = CH - C\begin{cases} NOONa \\ H \end{cases}$$

oder aber nach Analogie des Phenylnitroäthylens[1]) 1 Molekül Wasser addieren, also:

$$C_6H_5 - CH_2 - C\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} - C\begin{cases} NOONa \\ H \end{cases}$$

Die erstere Verbindung würde aber identisch sein mit der Isoform des anderen Phenylnitropropens:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - CH = CH - CH_2NO_2 \\ \downarrow \\ C_6H_5 - CH = CH - CH = NOOH \end{array}$$

1) Friedländer, Ann. 229, 217, 225. Thiele und Häckel, Ann. 325, 1.

Von der zweiten war zu erwarten, dass sie bei der Wasserabspaltung die Doppelbindung nach dem Phenyl hin bilden würde:

$$C_6H_5 - CH_2 - C\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} - C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup NOOH\\ \diagdown H\end{matrix} \rightarrow$$

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = NOOH$$

da die Erfahrung bei den Säuren

$$C_6H_5 - CH = CH - CH_2 - COOH \text{ und}$$
$$C_6H_5 - CH_2 - CH = CH - COOH$$ [1])

bei Eugenol und Iso-Eugenol [2]) und in anderen Fällen gelehrt hat, dass Phenyl eine ganz besondere Anziehung auf Doppelbindungen ausübt.

Nachdem die Identität der erhaltenen Phenylnitropropene sowohl durch Schmelzpunktsmischprobe, als auch durch Übereinstimmung in allen weiter unten beschriebenen Eigenschaften festgestellt war, konnte der Konstitutionsbeweis verhältnismässig leicht erbracht werden. Er ergab sich daraus, dass das erhaltene Propen die Eigenschaften eines primären Nitrokörpers zeigte. Es gab sowohl die V. Meyer'sche Nitrolsäurereaktion, als auch in der Isoform die Kuppelung mit Diazobenzolsulfosäure in saurer Lösung [3]). Es konnte der Körper also nur die Formel II., nicht aber die Formel I. haben, da diese ja einen sekundären Nitrokörper repräsentiert.

Bei diesem Beweis konnte immer noch der Einwand gemacht werden, dass bei Anstellung der angeführten Reaktionen die H-Atome bezw. die Doppelbindungen sich verschoben hätten. Deshalb wurde das Dibromid des Phenylnitropropens dargestellt. Als auch dieses die Reaktionen primärer Nitrokörper gab — es konnte also nur die Formel $C_6H_5CHBr - CHBrCH_2NO_2$, nicht aber $C_6H_5CH_2CHBrCHBrNO_2$ haben — war auch für das Phenylnitropropen endgiltig die Formel:

1) Ann. 283, 297.
2) Ber. 24, 2870.
3) Über diese Reaktion handelt Absch. 2.

$$C_6H_5CH = CH - CH_2NO_2$$

entschieden.

In seinen äusseren Eigenschaften ähnelt das Phenylnitropropen seinem niederen Homologen, dem Phenylnitroäthylen. Es ist, wie dieses, von gelblicher Farbe, besitzt einen eigentümlichen, muskatnussartigen Geruch und ist von scharfem beissendem Geschmack.

Durch die Darstellung des Phenylnitropropylens ist die Zahl der Nitroverbindungen, bei denen sich, wie z. B. beim Phenylnitromethan, die Beziehungen zwischen echter- und Iso-Form bequem studieren lassen, um eine neue vermehrt worden, da beide Formen als feste Körper erhalten wurden.

Das Phenylnitropropen repräsentiert den echten Typus einer Pseudosäure. Interessant ist, wie ausserordentlich leicht bei ihm der Übergang zur Isoform vor sich geht. Schon durch das Alkalisalz des Lakmusfarbstoffes wird seine Isomerisation herbeigeführt, was anfangs zu der irrtümlichen Anschauung verleitete, dass der echte Nitrokörper selbst sauer reagiere. Zur Illustration des Gesagten führe ich folgenden kleinen Versuch an: Ein Streifen blauen Lakmuspapiers wird zusammengerollt im Reagensglas mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet. Hierzu gibt man eine weingeistige Lösung von wenig Propylen. Der blaue Papierstreifen rötet sich nun allmählich. Die weingeistige Lösung, welche vorher keine Eisenchlorid-Reaktion gab, gibt jetzt deutlich diese Reaktion, wodurch die Umwandlung in die Isoform angezeigt wird.

Auch das sehr schwach, doch nur durch Hydrolyse alkalisch reagierende Natriumacetat genügt, um die Isomerisation einzuleiten. Durch überschüssiges Natriumacetat in alkoholischer Lösung fällt das Natriumsalz des Propylens quantitativ aus. Macht man aber die Natriumacetatlösung zuvor durch einige Tropfen Eisessig sauer, so findet eine Einwirkung auf das Propylen nicht mehr statt. Schliesslich führt sogar das gegen Lakmus völlig neutral reagierende Seignettesalz die Überführung in die i-Form herbei. Immerhin ist die Isomerisationstendenz

des vorliegenden Propylens noch nicht so gross, wie die der α-Nitroketone. Bei diesen genügt schon, wie im folgenden Abschnitt des weiteren angeführt wird, die Gegenwart eines ionisierenden Lösungsmittels, um den Übergang in die Isoverbindung herbeizuführen.

Für die Identifizierung von Pseudosäuren schlägt Hantzsch ausser den physikalischen Methoden der Leitfähigkeitsbestimmung[1]) und den Beziehungen zwischen Affinitätskonstanten und Hydrolyse der Salze[2]) auch die sogenannte Ammoniakreaktion[3]) vor. Auf Phenylnitropropylen angewandt, gab sie das zu erwartende Resultat:

In trockener Benzollösung fand bei Einleiten von sorgfältig getrocknetem Ammoniak nur allmählich Fällung statt. Nach 3 Minuten war diese noch nicht vollständig, denn die filtrierte Benzollösung hinterliess beim Abdunsten noch Propylen. In gewöhnlichem Äther ging die Fällung dagegen schnell vor sich. Das Ammoniumsalz schied sich als weisses Pulver aus.

Aus den Salzen des Propylens, die sich selbstverständlich von der Isoform ableiten, also:

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = NOOMe$$

kann man nach Belieben entweder den echten Nitrokörper oder seine Isoverbindung in Freiheit setzen. Die Abscheidung der ersteren ist immer mit erheblicher Zersetzung verbunden, die der letzteren erfolgt ziemlich quantitativ. Der Einfluss auf die Bildung der einen oder der anderen Form hängt wesentlich ab von der Temperatur, der Konzentration der Lösung und der Wahl der Säure. Um den echten Nitrokörper darzustellen, muss man in der Siedehitze, um den Isokörper zu erhalten, in der Kälte ansäuern. Säuert man in der Siedehitze an, so wird freilich auch zunächst der Körper

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = NOOH$$

in Freiheit gesetzt. Unter dem Einfluss der hohen Temperatur

1) Ber. 29, 2238.
2) Ber. 35, 210.
3) Ber. 32, 607, 35, 226.

— oberhalb seines Schmelzpunktes (72—75°) — lagert er sich aber momentan in

$$C_6H_5 - CH = CH - CH_2NO_2 \quad \text{um.}$$

Da dieser echte Nitrokörper bei 43,5° schmilzt, scheidet er sich zunächst als Öl ab, das dann beim Einstellen in Kältemischung krystallinisch erstarrt.

Anders, wenn in der Kälte angesäuert wird. Der Körper

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = NOOH$$

scheidet sich jetzt als weisse Flocken ab, die bei der niederen Temperatur erst innerhalb einiger Stunden Umlagerung bezw. Zersetzung erleiden.

Dass ein Teil des Propylens beim Ansäuern seines Natriumsalzes Zersetzung im Nef'schen Sinne erleidet, ist höchst wahrscheinlich. Wenigstens wurde Geruch nach Zimmtaldehyd sowie Gasentwicklung (N_2O) oftmals wahrgenommen. Das Filtrat vom Propylen rötet Fuchsinschweflige-Säure.

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = NOONa + H_2SO_4 =$$

$$C_6H_5 - CH = CH - C\overset{H}{\underset{O}{}} + N_2O + Na_2SO_4 + H_2O.$$

Zu obigen Versuchen wurde eine 5—10 %ige Lösung des Natriumsalzes und als Säure verdünnte Schwefelsäure benutzt. Anwendung verdünnterer Säuren oder Kohlensäure oder Arbeiten in verdünnterer Lösung, womit Hantzsch bei Darstellung des Phenylnitromethans gute Erfolge hatte, geben hier kein besseres Resultat.

Wir wenden uns jetzt den Darstellungsmethoden zu.

1. Phenylnitropropylen aus Phenylacetaldehyd und Nitromethan.

Phenylacetaldehyd hat den allgemeinen Charakter der aliphatischen Aldehyde. Es wurde deshalb zunächst seine Kondensation nach dem Henry'schen Verfahren[1]) versucht. Mit molekularen Mengen CH_3NO_2 gemischt, trat bei Zusatz

1) Compt. rend. 120. 1266, 121, 212.

von wenig Alkali lebhafte Reaktion ein, die Reaktionsprodukte waren jedoch schmierige Massen. Um ein einheitliches Produkt zu bekommen, musste unter 0 Grad gearbeitet werden. Schliesslich wurde es am einfachsten befunden, nach dem von Thiele[1]) angegebenen Verfahren zur Kondensation aromatischer Aldehyde mit primären Nitrokörpern mittelst eines Moleküls methylalkoholischen Kalis zu verfahren. Zum quantitativen Verlauf der Reaktion war zwar ein ganzes Molekül Alkali nicht notwendig; zur Isolierung des entstehenden Alkohols erwies es sich aber als vorteilhaft. Das Alkali bewirkte einfache Anlagerung des Nitromethans an den Aldehyd. Es entstand $\omega\omega$-Phenylnitroisopropylalkohol:

$$C_6H_5 - CH_2 - C\overset{H}{\underset{O}{}} + CH_3NO_2 \xrightarrow[\text{Kali}]{\text{Alkohol}}$$

$$C_6H_5 - CH_2 - C\overset{H}{\underset{OH}{}} - CH_2NO_2$$

bezw. zunächst dessen Alkalisalz:

$$C_6H_5 - CH_2 - C\overset{H}{\underset{OH}{}} - CH = NOONa$$

aus dem durch Ansäuern bei 0° der Alkohol in Freiheit gesetzt wird.

Um zum Propylen zu gelangen, war jetzt die nächste Aufgabe, dem Alkohol 1 Molekül Wasser zu entziehen. Eine solche Wasserabspaltung war bei rein aliphatischen Nitroalkoholen durch Kochen mit $ZnCl_2$ in Eisessig von Bouveault[2]) ausgeführt worden. Auf dieselbe Weise erhielt ich jedoch nur das Acetat meines Alkohols. Auch Anwendung von Chlorzink in anderen Lösungsmitteln führte zu keinem Resultat. Ebensowenig andere wasserentziehende Mittel, wie Phosphorpentoxyd, Essigsäureanhydrid, Schwefelsäure u. s. f.

1) Ber. 32, 1293.
2) Compt. rend. 134, No. 21.

Die Versuche wollte ich schon aufgeben, als ich bemerkte, wie der Alkohol in alkalischer Lösung, besonders beim Erwärmen sich leicht veränderte. Wird das Na-salz des Alkohols in wässeriger Lösung gekocht, so geht es z. T. in das Salz des Propylens über:

$$C_6H_5CH_2 — CHOH — CH = NOONa \rightarrow$$
$$C_6H_5CH = CH — CH = NOONa$$

z. T. aber geht es in feste Körper über, die ausfallen und voraussichtlich Polymerisationsprodukte zu sein scheinen. Unter Ausschluss von Wasser, also mittelst Na-äthylat fiel zwar das feste Propylensalz aus, jedoch waren auch hierbei Schmieren nicht zu vermeiden. Erfolge wurden erst erzielt, als statt des Alkohols sein Acetat angewandt wurde. Wie jener Wasser abspaltet, spaltet dieses Essigsäure ab und zwar quantitativ, wenn es in überschüssiges Na-äthylat eingetragen wird:

$$2C_2H_5ONa + C_6H_5CH_2 — C\overset{H}{\underset{COCH_3}{}} — CH_2NO_2 =$$
$$C_6H_5CH = CH — CH = NOONa + CH_3COONa + 2C_2H_5OH.$$

Da die ganze Operation in wasserfreiem Alkohol vor sich geht, ist das gefällte Propylensalz mit etwas Natriumacetat verunreinigt. Durch Ansäuern des so erhaltenen Salzes gelangt man zum Phenylnitropropylen bezw. seiner Isoverbindung.

2. Phenylnitropropylen aus dem Natriumsalz des Nitrophenylisokrotonsäureesters.

Die Nitrierung des Phenylisokrotonsäureesters wurde von Häckel[1]) ausgeführt. Derselbe ersetzte nach der Thiele'schen Methode[2]) mittelst Äthylnitrat und Natriumäthylat die beiden Methylenwasserstoffatome des Esters durch die Nitrogruppe:

1) Inaug.-Diss. München, 1901.
2) Ber. 33, 666.

$$C_6H_5 - CH = CH - C{H \atop H}\!\!\underset{|}{}\;(COOC_2H_5) + {C_2H_5O \atop C_2H_5O}\!\!>N{\nearrow O \atop \searrow ONa}$$

$$= C_6H_5 - CH = CH - \underset{\displaystyle |\atop \displaystyle COOC_2H_5}{C} = NOONa$$

wodurch er das Natriumsalz des Nitrophenylisokrotonsäureesters, ein beständiges, gelbes Salz erhielt.

Dasselbe ist in Wasser leicht löslich. Durch Behandeln mit verdünnter NaOH wird seine Estergruppe verseift. Man darf annehmen, dass alsdann der Körper:

$$C_6H_5 - CH = CH - C{\nearrow NOONa \atop \searrow COONa}$$

sich in der Lösung befindet. Wird jetzt mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, so scheidet sich unter Abspaltung von Kohlensäure direkt Phenylnitropropylen

$$C_6H_5 - CH = CH - C{NO_2 \atop H_2} \quad \text{ab.}$$

B. Experimentelles.

Darstellung I.

Phenylacetaldehyd.

$$C_6H_5CH_2 - C\begin{matrix} H \\ \diagup\!\!\diagdown \\ O \end{matrix}$$

Zur Darstellung des Aldehyds lagen 3 Methoden vor. Von Erlenmeyer und Lipp[1]), von H. Erdmann[2]) und von H. Wieland[3]), welch' letztere nur eine Verbesserung des Erdmann'schen Verfahrens sein soll. Alle drei gehen von der Zimmtsäure aus.

Erlenmeyer und Lipp erhalten aus 100 g 29 g Aldehyd, Wieland dagegen 52 g, Erdmann gibt keine Ausbeute an. Es wurde daher nach Wieland gearbeitet.

Bei den Kondensationsversuchen fiel nun schon bald die unerklärliche Beständigkeit des erhaltenen Körpers gegen das als Kondensationsmittel angewandte Alkali auf.[4]) Ich machte mich nun an die nähere Untersuchung des vermeintlichen Aldehyds, wobei sich herausstellte, dass derselbe nichts anderes als reines ω-Bromstyrol war.

Der Körper siedete unter 18 mm bei 101°, während Phenylacetaldehyd bei 91° überging. Er erstarrte bei 0° und schmolz

1) Ann. 219, 182.

2) D.R.P. 10728 und 10729.

3) Inaug.-Diss. München, 1901

4) Gibt man zu einem Tropfen Phenylacetaldehyd in etwas Alkohol gelöst einen Tropfen konz. Kali, so wird bei darauffolgendem Verdünnen mit Wasser das ganze Reagensglas von gelblichen Flocken (Polymerisationsprodukt?) erfüllt.

wieder bei 7°, während der Aldehyd nicht fest wird. Zudem ist der hyazinthartige Geruch des Bromstyrols scharf und unangenehm, während der des Aldehyds – er wird für Parfümeriezwecke verwendet — an Blumenduft erinnert. Die erwähnte Methode ist somit zur Darstellung des Phenylacetaldehyds unbrauchbar.

Nunmehr wurde die Darstellung des Aldehyds nach dem Lipp-Erlenmeyer'schen Verfahren[1]) ausgeführt. Ohne Beeinträchtigung der Ausbeute wurde mit der 4 fachen Menge gearbeitet. Ich erhielt aus 600 g Zimmtsäure 140 g Aldehyd, der unter 16 mm bei 87°, unter 18 mm bei 91° konstant überging.[2])

ωω-Phenylnitroisopropylalkohol

$$C_6H_5 — CH_2 — CHOH — CH_2NO_2.$$

30 g Aldehyd und 15,3 g Nitromethan wurden in 75 ccm Alkohol gelöst. Unter Kühlung im Kältegemisch und turbinieren lässt man 1 Molekül (14 g) methylalkoholisches Kali zutropfen. Um Polymerisation des Aldehyds zu vermeiden, verwendet man anfangs etwa 10%iges, später konz. Kali. Das Zutropfen wird so geregelt, dass die Temperatur während der ganzen Operation etwas unter 0° gehalten wird.

Während der Kondensation, die ca. $^3/_4$ Stunden in Anspruch nimmt, wird ausser Temperaturerhöhung, besonders im Anfang bedeutend, keine Veränderung an der Flüssigkeit wahrgenommen. Wenn alles Kali zugetropft ist, wird unter weiterem Umrühren langsam mit Eisstückchen und Eiswasser verdünnt. Nach Zusatz etwa der 10 fachen Menge Wassers ist alles mit geringer

1) Ann. 219, 182.

2) Bei den spärlichen Angaben, die sich in der Literatur über Phenylacetaldehyd finden, wird eine zufällig entdeckte, sehr empfindliche Reaktion willkommen sein. Sie beruht auf leichter Anilbildung. Löst man 1 Tropfen Aldehyd in 1 ccm Eisessig, so tritt bei Zugabe von 1 Tropfen Anilin Gelbfärbung ein und bei Verdünnen mit Wasser wird das ganze Reagensglas mit dem flockigen gelben Niederschlag des Anils erfüllt. Auch ausführbar mit sehr geringen Mengen Aldehyd.

Trübung in Lösung gegangen. Die alkalische Flüssigkeit, in der der Alkohol gelöst ist, wird zur Entfernung geringer Verunreinigungen einmal ausgeäthert.

Dann wird sie, während sich immer noch Eisstückchen darin befinden, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert:

$$2\,C_6H_5CH_2 - CHOH - CH = NOONa + H_2SO_4 =$$
$$2\,C_6H_5CH_2 - CHOH - CH_2NO_2 + Na_2SO_4$$

zweimal ausgeäthert und die ätherische Lösung über $CaCl_2$ getrocknet.

Nach Abdunsten des Äthers im Vacuum hinterbleibt der Phenylnitroisopropylalkohol als farblose, bei langsamem Arbeiten oder bei Abdestillieren des Äthers auf dem Wasserbade als mehr oder weniger gelbrot gefärbte, ölige Flüssigkeit. Ausbeute ca. 42 g.

Dieses Produkt enthält, wie die Analyse ergab, noch etwa 5 % Verunreinigungen (hauptsächlich polymerisierter Aldehyd.)

Durch nochmaliges Auflösen in verdünnter, eiskalter Natronlauge, filtrieren, ausäthern und darauffolgendes ansäuren wurde das analysenreine Produkt erhalten.[1])

I. 0,3024 g gaben 0,6650 g CO_2 und 0,1617 g H_2O.
II. 0,1686 g gaben 10,8 ccm N bei 10° und 760 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_3N$:		Gefunden:	
		I	II
C	59,69	59,97	—
H	6,07	5,95	—
N	7,73	—	7,67

Destillieren liess sich der Alkohol selbst im Vacuum der Quecksilberluftpumpe nicht, da er dazu neigt, Wasser abzuspalten. Durch Wasserdampfdestillation geht er nur langsam über. In einer Kältemischung von — 20° erstarrte er nicht.

1) Der Umstand, dass der Alkohol, aus seinem Na-salz in Freiheit gesetzt, auch in der Kälte sich sehr schnell und glatt in die echte Nitroform verwandelt, kam dabei sehr zu statten. Vergl. S. 30 über die Abhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit von der Acidität des am α-C Atom haftenden Radikals.

Auffällig ist die leichte Oxydierbarkeit des Alkohols. Aus ammoniakalischer Silberlösung scheidet er Silber ab und selbst saure und neutrale Permanganatlösung wird momentan entfärbt.

Bei einer mit mol. Mengen bei 0° mittelst Permanganat, das durch $MgSO_4$ neutral gehalten wurde, in wässerigem Methylalkohol vorgenommenen Oxydation entstand eine neue, nach saurer Milch riechende Flüssigkeit. Vielleicht das Keton: $C_6H_5CH_2COCH_2NO_2$. Beim Versuch, sie zu destillieren, spaltete sie sich wieder in Phenylacetaldehyd. Die Reaktion wurde nicht weiter verfolgt.

Acetat des Phenylnitroisopropylalkohols

$$C_6H_5CH_2C\overset{OCCH_3}{\underset{H}{}}CH_2NO_2.$$

10 g des Alkohols (Rohprodukt) werden mit 15 g Essigsäure-Anhydrid gemischt. Zu dem Gemisch gibt man 1 Tropfen konz. H_2SO_4 unter gehörigem Umschwenken des Kölbchens. Das Gemisch verfärbt sich unter einer sehr lebhaften Reaktion, die nicht gemässigt werden darf. Beim Erkalten scheidet sich das Acetat als dichter Krystallbrei ab. Ohne Rücksicht darauf wird mit viel Wasser verdünnt und, wenn sich das überschüssige Anhydrid zersetzt hat, abgenutscht.

Das erhaltene Produkt wird aus Alkohol umkrystallisiert. Flache, wasserhelle Nadeln. Smp. 98°. Ausbeute 10 11 g.

I. 0,2500 g gaben 0,4991 CO_2 und 0,1243 H_2O.

II. 0,2052 g gaben 11,1 ccm N bei 748 mm, 14° C.

Berechnet für:		Gefunden:	
		I	II
C	59,19	59,18	—
H	5,83	6,04	—
N	6,27	—	6,26

Das Acetat ist ein beständiger Körper. Auf ca. 200° erhitzt, spaltet es lebhaft Essigsäure ab. Unter vermindertem Druck destilliert es dagegen unzersetzt, indem es in der Vorlage wieder krystallinisch erstarrt.

Natriumsalz des Phenylnitropropylens aus dem Acetat

$$C_6H_5 — CH = CH — CH = NOONa.$$

In einem zweihalsigen Kolben mit Rückfluss auf dem Wasserbade werden 3 g Natrium in 100 ccm wasserfreiem Alkohol aufgelöst. In die schwach siedende, alkoholische Methylatlösung lässt man unter Umschütteln des Kolbens allmählich 10 g Acetat in 60 ccm absolutem Alkohol zufliessen. Sofort scheidet sich das weisse Natriumsalz des Propylens ab. Man kocht noch einige Minuten, lässt erkalten und nutscht ab. Das Salz wird mit wenig Alkohol und Äther nachgewaschen. Ausbeute 8 g.

Das erhaltene Salz ist rein weiss und klar in Wasser löslich. Dennoch ist es nicht analysenrein — die Analysen geben immer 1—2 % Na zu viel — da ihm das in dem absoluten Alkohol schwer lösliche Natriumacetat z. T. anhaftet. Es durch wiederholtes Ausziehen mit Weingeist zu reinigen, ist mit Substanzverlust verbunden — das Salz ist in wasserhaltigem Alkohol nicht unlöslich — und für die anschliessende Darstellung des Propylens unnötig.

Das reine Salz wird weiter unten beschrieben.

Phenylnitropropylen aus seinem Natriumsalz.

1. 5 g des eben beschriebenen Salzes werden in 75 ccm Wasser gelöst und auf Wasserbadtemperatur gebracht. Die heisse Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es scheiden sich honiggelbe Öltröpfchen aus der Flüssigkeit ab, die bei gleich darauf folgendem Abkühlen im Kältegemisch zu gelben Nädelchen erstarren. Ausbeute ca. 40 %. Schnelles Arbeiten ist erforderlich.

2. 5 gr Natriumsalz in 75 ccm Wasser gelöst, werden bei einer Temperatur zwischen 30 und 40° mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es fällt ein Gemisch von echter Nitroform und i-Form. Durch Einwerfen von Eisstückchen wird gekühlt und dann filtriert. Das Gemisch wird 5 Minuten auf Ton

getrocknet und dann mit 4 ccm Methylalkohol — es braucht sich dabei nicht alle Substanz zu lösen — auf dem Wasserbade einige Sekunden aufgesiedet, wodurch auch die noch vorhandene i-Form in den echten Körper übergeführt wird.[1])

Hierauf wird sofort in gute Kältemischung gestellt und mit dem Glasstab so lange gerieben (besser eingeimpft), bis alles zu einem hellen Krystallbrei erstarrt. Derselbe wird mit eiskaltem 50 %igen Methylalkohol nachgewaschen. Ausbeute ca. 60 %. Schnelles Arbeiten erforderlich.

Darstellung II.

Der Phenylisokrotonsäureester sowie das Natriumsalz des Nitrophenylisokrotonsäureesters:

$$C_6H_5 - CH = CH - \underset{\underset{NOONa}{||}}{C} - COOC_2H_5$$

werden nach Häckel[2]) dargestellt.

Phenylnitropropylen aus Nitrophenylisokrotonsäureester.

12 g Natriumsalz des Nitrophenylisokrotonsäureesters werden in 120 ccm Wasser gelöst und mit 60 ccm 10 %iger Natronlauge $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach der Abkühlung wird ohne Rücksicht auf Abscheidung eines weissen Salzes bis zu dessen Lösung mit Wasser verdünnt. Dann säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an; es entsteht eine schmierige Fällung, die bei Zugabe von Eisstückchen schnell erstarrt. Es wird schnell filtriert, 5 Minuten auf Ton getrocknet und dann wieder wie oben mit 8 ccm Methylalkohol das Aufsieden vorgenommen. Ausbeute ca. 60 %. Schnelles Arbeiten erforderlich.

1) Das Aufsieden mit Alkohol zur Umlagerung der i-Form wird zum erstenmal von Hantzsch Ber. 29, 2253 angewandt.

2) Inaug.-Diss. München 1901.

Phenylnitropropylen

$$C_6H_5 - CH = CH - CH_2NO_2.$$

Das entweder nach Darstellung I oder nach II erhaltene Rohprodukt wird aus einer Mischung von 1 Volumen Chloroform und 3 Volumen Gasolin umkrystallisiert. Man muss dabei Abkühlen durch Kältemischung anwenden.

Schwach ockergelbe, zu Warzen vereinigte Nädelchen von muskatartigem Geruch. Smp. 43,5—44°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Schwer löslich in Petroläther.

Die mit von beiden Darstellungsmethoden herrührenden Substanzen ausgeführten Analysen ergaben:

I. 0,1908 g gaben 0,4649 CO_2 und 0,0963 H_2O.
II. 0,1680 g gaben 12,3 ccm N bei 723 mm und 9° C.
I. 0,1643 g gaben 0,3995 CO_2 und 0,0838 H_2O.
II. 0,1438 g gaben 10,6 ccm N bei 756 mm und 12° C.

Berechnet für $C_9H_9NO_2$:		Gefunden:			
		I	II	I	II
C	66,25	66,45	—	66,31	—
H	5,52	5,60	—	5,66	—
N	8,59	—	8,37	—	8,70.

In Ammoniak und Alkali löslich. Aus der Lösung fallen beim Ansäuern weisse Flocken der i-Verbindung.

Das reine Phenylnitropropylen ist an der Luft nur ca. 6 Wochen, bei Luftabschluss etwas länger haltbar. Es zerfliesst nach dieser Zeit zu einer gelbbraunen, flüssigen Masse, welche nicht weiter untersucht wurde.

Isophenylnitropropylen

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = NOOH.$$

5 g Phenylnitropropylennatriumsalz werden in 100 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 0° abgekühlt und mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Sofort fallen dichte, weisse Flocken.

Es wird schnell abgenutscht und etwa 10 Minuten auf Ton getrocknet. Ausbeute 3,5 g.

Dann wird in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und allmählich mit Petroläther in der Kältemischung das Isophenylnitropropylen als weisse, krystallinische Blättchen gefällt. Um eine einigermassen genaue Schmelzpunktsbestimmung vorzunehmen, muss schnell erhitzt werden, damit der Körper keine Zeit findet, sich bereits unter der Schmelztemperatur umzulagern. Es schmilzt alsdann von 74—76°.

Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Petroläther. Die Löslichkeit des Isokörpers in genannten Lösungsmitteln ist grösser als die der echten Form. Dies gilt übrigens für alle Isonitrokörper.

0,1821 g gaben 13,4 ccm N bei 764 u. 15° C.

Berechnet:	Gefunden:
N 8,59 %	8,66 %.

Vom echten Nitrokörper unterscheidet er sich vor allem durch seine Fähigkeit, sich sofort, z. B. mit Schwermetallsalzen umzusetzen. Er charakterisiert sich dadurch als starke Säure.

Durch Aufsieden mit Methylalkohol wird er in wenigen Augenblicken in den echten Körper verwandelt und gibt dann die Eisenchlorid-Reaktion nicht mehr.

Gibt man zu dem Methylalkohol jedoch einige Tropfen Schwefelsäure, so kann man stundenlang kochen, ohne dass die Eisenchloridreaktion verschwindet. Er hat alsdann vermutlich z. T. die Bamberger'sche Umlagerung erfahren in Hydroxamsäure, die bekanntlich ebenfalls Eisenchloridreaktion gibt.

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = NOOH \rightarrow$$

$$C_6H_5 - CH = CH - C\begin{matrix} OH \\ \diagdown\diagup \\ NOH. \end{matrix}$$

Natriumsalz des Phenylnitropropylens

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = NOONa.$$

Analysenreines Salz wird durch Umsetzung einer absolut alkoholischen Lösung des Phenylnitropropylens, bezw. des i-Phenylnitropropylens mit 1 Mol. alkoholischem Na-methylat erhalten.

Die voluminöse Fällung wird mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Beim Trocknen fällt sie zu lockerem, weissen Pulver zusammen.

Übersicht über die zwischen echtem Nitrokörper und der i-Form unterscheidenden Reaktionen.

	Echter Nitrokörper $C_6H_5CH=CH-CH_2NO_2$ Smp. 43,5°.	Für die betr. Reaktion am besten geeignetes Lösungsmittel.	Iso-Nitrokörper $C_6H_5CH=CH-CH=NOOH$ Smp. 74—76°.
$FeCl_3$-Lösung	unverändert	Methyl-Alkohol	tief violette Färbung.
Diazobenzolsulfosäure in wässeriger Lösung	unverändert	Kaltes Wasser	kirschr. Färbung.
Diazobenzolsulfosäure in verdünnter H_2SO_4	unverändert	od. Alkohol	intensiv gelbe Färbung.
$AgNO_3$-Lösung	unverändert	Alkohol	gelber gallertiger Niederschl. augenblicklich schwarz werdend.
NH_3 in trockenem Benzol	allmählich Fällung	trockenes Benzol	sofort Fällung.
Acetylchlorid	unverändert	ohn. Lösungsmittel oder trockenes Chloroform	ausserordentl. lebhafte Reakt. unter vorübergehender Grünfärbung.[1])

1) Ein Acetylierungsprodukt konnte trotz vieler Versuche nicht gewonnen werden. Es wurde zwar in geringer Menge ein Körper vom Smp. ca. 150° gewonnen, der aber, nach seiner Eisenchloridreaktion zu schliessen, eine Hydroxamsäure war.

Nef und Jones, welche sich eingehend mit der Acetylierung der Isonitrokörper befasst haben, haben bewiesen, dass ihre Reaktion mit Acetylchlorid sehr kompliziert verläuft. Es bilden sich dabei die verschiedensten Hydroxamsäurederivate, während ein wirkliches Acetylderivat noch von keinem Isonitrokörper erhalten wurde.

Vergl. Nef Ber. 29, 1218. Jones, Am. chem., J. XX. 1.

0,1346 g gaben 0,0514 Na_2SO_4.

Berechnet für $C_9H_8NO_2Na$:	Gefunden:
Na 12,43 %	12,37 %.

Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Methylalkohol und Sprit. In absolutem Alkohol unlöslich.

Als weniger reiner Körper lässt sich das Natriumsalz noch auf andere Weise abscheiden. Da es in überschüssiger Natronlauge schwer löslich ist, so scheidet es sich aus, wenn man Propylen in Alkäli löst und dann allmählich konz. Natronlauge 1 : 1 zufügt.

Sehr leicht wird es durch Umsatz mit Natriumacetat ausgefällt:

2 g Propylen wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit der noch warmen Lösung von 3 g krystallisiertem Natriumacetat in 40 ccm Alkohol versetzt. Nach Verlauf einer Stunde hat sich alles Salz als feines, weisses Krystallpulver am Boden des Gefässes abgeschieden. Dasselbe ist jedoch ebenso wie das oben aus dem Acetat des Phenylnitroisopropylalkohols erhaltene mit Natriumacetat gemischt. Analysen ergaben 1—2 % Natrium zu viel. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Sprit nahm zwar die Menge des gefundenen Natriums ab, aber ebenso auch die des Salzes selbst, sodass darauf verzichtet wurde, das Salz bis zur Analysenreinheit auszuschütteln.

Andere Salze des Phenylnitropropens

$C_6H_5 - CH = CH - CH = NOOMe.$

Das Ammonsalz fällt als weisses Pulver beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des Propylens.

Das Kaliumsalz ist zum Unterschiede von Natriumsalz in absolutem Alkohol löslich. Es scheidet sich deshalb mit alkoholischem Kaliumacetat nicht ab. Man erhält es dagegen leicht durch Zusatz von Äther z. B. aus seiner mittelst Kaliumäthylat hergestellten alkoholischen Lösung.

Die Salze der Erdalkalien sind in Wasser unlöslich, vor allem das Kalciumsalz. In der Natriumsalzlösung wird schon durch kalkhaltiges Leitungswasser ein Niederschlag hervorgerufen. Zum Lösen des Natriumsalzes kann deshalb nur destilliertes Wasser benützt werden.

Auch die meisten Schwermetallsalze, so Blei, Quecksilber und Silbersalze geben unlösliche Fällungen.

Mit $AgNO_3$ entsteht ein gelber Niederschlag, der in Ammoniak löslich ist. In einigen Augenblicken färbt er sich aber schon tief schwarz und ist dann in Ammoniak unlöslich. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht verändert.

Phenylnitropropylendibromid

$$C_6H_5 — CHBr — CHBr — CH_2NO_2.$$

Phenylnitropropylen addiert sowohl in Chloroform, als auch in Schwefelkohlenstofflösung unter vorübergehender Grünfärbung augenblicklich Brom. Es hinterbleiben jedoch in jedem Falle Schmieren, die, statt fest zu werden, lebhaft Bromwasserstoff abspalten. Die Bromaddition muss auf trockenem Wege ausgeführt werden.

Aus Chloroform und Petroläther umkrystallisiertes Propylen wird auf einem Uhrglase ausgebreitet und mit einem Schälchen Brom in einen Schwefelsäure-Exsiccator gestellt.

Nach ca. 1 Stunde wird das Propylen flüssig — man tut jetzt gut, mit einem Glasspatel durchzurühren — nach weiteren zwei Stunden ist alles zu einer festen braunen Kruste erstarrt. Dieselbe wird abgekratzt, mit sehr wenig absolutem Alkohol aufgesiedet und dann in der Kältemischung durch Reiben mit dem Glasstab als dichter, weisser Krystallbrei wieder abgeschieden.

Das getrocknete Produkt — Ausbeute fast quantitativ — wird aus einem Gemisch von 1 Teil Chloroform und 6 Teilen Petroläther umkrystallisiert.

Wollige Nädelchen, weiss mit Stich ins grünliche. Smp. 66 bis 67 °.

Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwer in Petroläther.

I. 0,2865 g gaben 0,3493 g CO_2 und 0,0743 H_2O.

II. 0,1128 g gaben 0,1310 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
C 33,43 %	33,29 %
H 2,79 %	2,88 %
Br 49,54 %	49,41 %.

Der Körper gibt Nitrolsäure, Eisenchlorid und Diazobenzolsulfosäurereaktion.

II.

Diazobenzolsulfosäure als Reagens auf die primäre Isonitroform.

Über die Einwirkung von Diazobenzol auf die Salze der Nitrokörper berichtet zuerst Viktor Meyer. Sowohl primäre wie sekundäre Nitrokörper in alkalischer Lösung geben mit Diazobenzolsalzen momentan rote Färbungen.

Dass die primären Isonitrokörper aber auch in mineralsaurer Lösung kuppeln, war bisher noch nicht beobachtet worden. Die in dieser Richtung von mir angestellten Versuche ergaben folgendes Resultat:

Wird die Alkalilösung eines primären Nitrokörpers in der Kälte angesäuert, so dass die freie Isoform in der mineralsauren Lösung vorhanden ist, dann gibt diese auf Zusatz von wässeriger Diazobenzolsulfosäure solange intensive Gelbfärbung als die Anwesenheit der Isoform dauert. Sekundäre Nitrokörper geben diese Reaktion nicht. Es ist somit die Diabenzolsulfosäure ein spezifisches Reagens auf die primäre Isonitroform bezw. überhaupt auf primäre Nitrokörper.

Die Reaktion ist folgendermassen anzustellen: Ein Tropfen des zu untersuchenden Nitrokörpers (z. B. Nitroäthan, bezw. die entsprechende Menge eines festen Körpers), wird mit Eiswasser angeschüttelt und mit einigen Tropfen verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht. Dann wird, nachdem man einige Eisstückchen vorher hineingegeben hat, mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht. Zu der sauren Lösung gibt man

einige Kubikzentimeter Diazobenzolsulfosäure-Lösung, die man sich durch Anschütteln fester Diazobenzolsulfosäure mit Wasser bereitet hat. Sofort tritt intensiv zitronengelbe Färbung der Lösung ein. Die Anwesenheit eines primären Nitrokörpers ist damit angezeigt. — Bei schwer löslichen Nitrokörpern kann die Reaktion auch in weingeistiger Lösung vorgenommen werden.

Selbstverständlich ist die Reaktion auch an Stelle der V. Meyer'schen Nitrolsäure- und Pseudonitrolreaktion zur Unterscheidung primärer und sekundärer Nitrokörper brauchbar. Jedoch müssen die sekundären Nitrokörper absolut frei von primären sein, wenn sie nicht doch mehr oder weniger reagieren sollen. Zufolge ihrer Darstellung sind sie häufig mit geringen Mengen primärer Nitrokörper gemischt. Isonitropropan musste z. B. mehrmals fraktioniert werden, um es in einer der Empfindlichkeit der Reaktion entsprechenden Reinheit zu bekommen.

Vor allem eignet sich die neue Reaktion dazu, den Verlauf der Rückisomerisation in saurer Lösung zu verfolgen. Bisher musste man zu diesem Zwecke die zeitraubende physikalische, mehr für quantitative Bestimmungen geeignete Leitfähigkeitsmethode anwenden. (Die Konovalov'sche Eisenchloridreaktion kann bekanntlich nur in alkalischer Lösung benutzt werden).

Da die Reaktion nur bei den primären Isonitrokörpern:

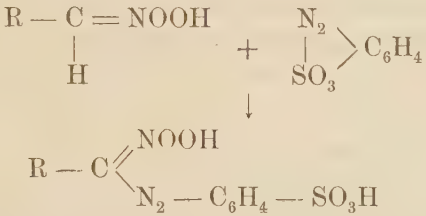
$$R - \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{C}} = NOOH$$

nicht aber bei den sekundären:

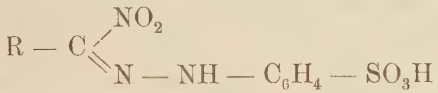
$$\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \quad C = NOOH \\ \diagup \\ R \end{matrix}$$

eintritt, so scheint dieselbe nicht sowohl eine Funktion der Doppelbindung, als vielmehr eine solche des am Kohlenstoff noch vorhandenen H-Atoms, also der Gruppe: $- \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{C}} =$ zu sein.

Ich nehme deshalb an, dass der die Gelbfärbung bedingende Körper durch Addition dieses H-Atoms an die Diazobenzolsulfosäure zustande kommt nach dem Schema:

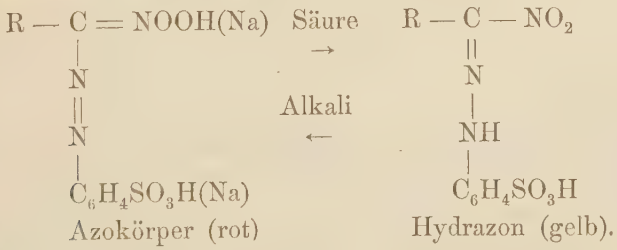


dieser Isonitrokörper müsste nun aber — infolge der Einführung eines stark negativen Radikals[1]) — sich sofort isomerisieren zu:



d. h. zu einem Hydrazon, auf das alsdann die Gelbfärbung zurückzuführen sein würde.

In alkalischer Lösung kuppeln, wie schon oben erwähnt, sowohl primäre, als auch sekundäre Nitrokörper. Hier ist die Färbung aber nicht gelb, sondern rot; sie beruht wohl auf Bildung einer Azoverbindung.[2]) Nimmt man nun einen beständigen Nitrokörper, z. B. Nitroäthan oder Phenylnitromethan, so kann man, vorausgesetzt, dass man für gute Kühlung sorgt, um anderweitige Zersetzung zu verhindern, durch wechselseitigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge ein fortwährendes Farbenspiel zwischen rot und gelb beobachten:



1) Vergl. S. 30.

2) Vergl. Ber. 31, 2626; 32, 1547, 3146; 33, 2043.

Ein weiterer Beweis dafür, dass wir es hier mit einer Hydrazonbildung zu tun haben, scheint mir der von V. Meyer berichtete Reaktionsverlauf zwischen Acetessigester oder Malonsäureester und Diabenzol zu sein. Während Acetessigester mit Diabenzol direkt Benzolazoacetessigester:

$$\begin{array}{l} CH_3CO \\ C_2H_3OOC \end{array} \Big\rangle C = N - NHC_6H_5$$

gibt, tritt bei dem homologen Methylacetessigester keine Reaktion mehr ein, bezw. er spaltet erst eine Acetylgruppe ab, um dann Benzolazopropionsäure zu bilden. V. Meyer nimmt deshalb an, dass die Einwirkungsprodukte von Diazobenzol hier als Hydrazide aufzufassen seien. „Denn die einwertige Gruppe $C_6H_5N = N -$ könnte in das Molekül des Methylacetessigesters ohne Spaltung des Moleküls eintreten, die zweiwertige Gruppe $C_6H_5NH - N =$ vermag dies nicht.“ Zwischen primären und sekundären Nitrokörpern scheinen demnach in ihrem Verhalten gegen Diazobenzol die Verhältnisse analog zu liegen wie zwischen Acet- und Methylacetessigester.

Dass das Reaktionsprodukt zwischen Malonester und Diazobenzolchlorid ebenfalls auf Hydrazonbildung beruht, geht daraus hervor, dass dasselbe mit dem Phenylhydrazon des Mesoxalsäureesters:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C = N - NHC_6H_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

identisch ist.

Einige 20 primäre und sekundäre Nitrokörper, welche teils im Laboratorium vorhanden, teils eigens zu diesem Zwecke hergestellt waren, wurden der neuen Reaktion unterworfen. Unter all diesen befand sich zufällig ein einziger, welcher die Reaktion nicht zu geben schien — es war das Nitroacetophenon: $C_6H_5COCH_2NO_2$.

Dazu ist zu bemerken, dass auch Hantzsch in seiner glänzenden Arbeit[1]) über die Isomerisationsgeschwindigkeiten der Pseudosäuren bei den α-Nitroketonen — nämlich beim Nitroaceton und Nitroacetophenon – zum erstenmal auf anormale Verhältnisse stiess. Als er das Natriumsalz des Nitroacetophenons mit 1 Molekül verdünnter Salzsäure zersetzte, erhielt er eine Leitfähigkeit, die dem System: $C_6H_5 - CO - CH - NOOH +$ NaCl entsprach, die aber nicht weiter zu dem System: $C_6H_5 - CO - CH_2NO_2 +$ NaCl, d. h. zu der Leitfähigkeit des reinen NaCl zurückging, wie er es bei den anderen Nitrokörpern hatte beobachten können.

Mit Hilfe der Diazobenzolsulfosäurereaktion konnte ich nun Folgendes über das anormale Verhalten des Nitroacetophenons feststellen:

Löst man Nitroacetophenon in einem beliebigen ionisierenden Lösungsmittel, so gibt diese Lösung augenblicklich intensive Gelbfärbung mit Diazobenzolsulfosäure, d. h. es ist im Moment des Auflösens schon Isomerisierung erfolgt:

$$C_6H_5COCH_2NO_2 \xrightarrow[\text{Lösungsmittel}]{\text{ionisierendes}} C_6H_5COCH{=}NOOH.$$

In nicht ionisierenden Lösungsmitteln, z. B. Benzol, geht es dagegen nur als echte indifferente Nitroform in Lösung. Zu den ionisierenden Lösungsmitteln sind nun auch noch verdünnte organische Säuren als Weinsäure, Essigsäure, Oxalsäure etc. zu rechnen. In mineralsaurer Lösung kann nur bei sehr grosser Verdünnung die Isoform noch bestehen. Um die Existenz der Isoform unmöglich zu machen, ist demnach eine ganz bestimmte Menge von H-Ionen notwendig. Wird diese jedoch erreicht, z. B. durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure, so geht das Isonitroacetophenon auch augenblicklich wieder in seine echte Form zurück. Es kann also die Diazobenzolsulfosäurereaktion in der oben beschriebenen Form nur dann geben, wenn man mit sehr schwacher Säure, z. B. Essigsäure, sauer macht, nicht

1) Ber. 32, 624.

aber, wenn man mit Schwefelsäure ansäuert. Die Rückisomerisierung geht demnach nicht wie z. B. beim Nitroäthan, wo man nach Ansäuren der Salzlösung noch lange Zeit die Isoform in der mineralsauren Lösung nachweisen kann, allmählich, sondern momentan vor sich. Es gelingt deshalb auch auf keine Weise, freies Isonitroacetophenon darzustellen, da es sich im selben Moment, wo ihm seine Existenzbedingungen, z. B. das ionisierende Lösungsmittel, entzogen werden, in echtes Nitroacetophenon umlagert. Es erscheint also beim Nitroacetophenon das bei den Isomerisierungsvorgängen wandernde H-Atom ausserordentlich leicht beweglich.

Da bei den von Hantzsch ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen sich Nitroaceton, Dinitro- und Trinitromethan analog wie das Nitroacetophenon verhielten, so werden sie auch in den eben gemachten Ausführungen mit diesem übereinstimmen. Wir haben es also hier mit einer Anzahl Nitrokörpern zu tun, bei denen die Umlagerung momentan erfolgt, sobald die Bedingungen zur Existenz der einen bezw. der anderen Form gegeben sind.

Im Folgenden habe ich versucht, unter Berücksichtigung der Arbeiten Hantzsch's auf Grund meiner Versuche die Isomerisationsvorgänge bei den Nitrokörpern unter einem einheitlichen Gesichtspunkte zusammen zu fassen. Ich stelle als Grundsatz auf:

Acidifizierende Gruppen erleichtern einerseits den Übergang in die Isoform, sowie andererseits die Rückisomerisierung zu dem echten Nitrokörper.

Diese Verhältnisse spitzen sich schliesslich — also bei den mit stark negativen Gruppen behafteten Nitrokörpern — derart zu, dass der Übergang der einen in die andere Form in unmessbar kurzer Zeit erfolgt und dass die freien Isoformen nicht mehr existenzfähig sind.

Wir betrachten die Regel jetzt an der Hand praktischer Beispiele, indem wir in dem Schema: $R - CH_2 - NO_2$ das Radikal R immer mehr negativen Charakter annehmen lassen:

CH_3CH_2NO ist schwer isomerisierbar, d. h. es ist stärkeres Alkali, mit anderen Worten viel OH-Jonen dazu erforderlich. Das schwach alkalisch reagierende Natriumacetat genügt zur Isomerisierung erst bei dem negativeren HCH_2NO_2. Beim Phenylnitropropylen $C_6H_5CH = CH - CH_2NO_2$ führt schon eine gegen Lakmus völlig neutral reagierende Seignettesalzlösung in die i-Form über. Beim Nitroacetophenon genügen sogar die wenigen OH-Jonen des Wassers oder Alkohols. Ja, diese geringe Zahl OH-Jonen kann noch durch Zusatz sehr schwacher Säuren herabgedrückt werden, ohne dass die Bedingung für das Bestehen der i-Form aufgehoben würde. Dies geschieht erst bei Zugabe von Mineralsäuren von gewisser Stärke. Beim Nitroform endlich schliesst selbst stärkere Salzsäure die Isomerisation nicht aus.

Wir kommen jetzt zur Rückisomerisierung. Setzen wir zu einer Isonitroacetophenon- und einer Isonitroäthanlösung überschüssige verdünnte Salzsäure, so heben wir dadurch die Bedingungen für die Stabilität der i-Form auf. Was geschieht nun? Das stark negative Isonitroacetophenon geht im selben Moment, wo es in Freiheit gesetzt wird, in die echte Form über. In der angesäuerten Isonitroäthanlösung lässt sich dagegen die i-Form noch stundenlang nachweisen. Auf beigegebener Tabelle sind die bekanntesten Nitrokörper zu einer Stabilitätsreihe zusammengestellt, in die man mit Leichtigkeit alle übrigen wird einreihen können.

Zu einem anschaulichen Bilde führt folgende Vorstellung:

Das erste stark positive Glied der Reihe, das Nitropentan, ist ein gewissermassen schwerfälliges System. Sein den Isomerisationsvorgang bewirkendes H-Atom ist nur schwer und langsam zu bewegen. Durch den Einfluss acidifizierender Gruppen wird dieses nun stufenweise beweglicher gemacht, bis es beim Nitroform: $(O_2N)_2CHNO_2$ derart beweglich wird, dass es selbst noch in verdünnter Salzsäure in die Isostellung rückt, während es bei darauffolgender Zugabe von konz. Säure momentan auf seinen Platz in dem echten Nitrokörper zurückgeht.

Obgleich also beim Isonitropentannatrium durch Zugabe eines Überschusses an Säure sofort die zur Rückisomerisierung erforderliche Anzahl von H-Jonen vorhanden ist, kann diese wegen der Schwerfälligkeit des H-Atoms doch nur allmählich erfolgen. Anders bei den letzten Gliedern. Im selben Moment wo die erforderliche Konzentration der H-Jonen erreicht ist, geht das H-Atom an seinen Platz zurück.

Diesen Tatsachen gegenüber scheint mir der von Hantzsch gezogene Schluss „Über die Stabilitätsverhältnisse der Isonitrokörper“ [1]) nicht mehr aufrecht zu erhalten zu sein. In demselben steht nämlich gerade das Gegenteil von meinen Ausführungen. Als Erwiderung stelle ich deshalb nochmals speziell folgende Punkte auf:

1. Phenylisonitromethan ist nicht beständiger als Isonitroäthan, sondern umgekehrt: Nach Hantzsch's eigenen Bestimmungen wird, wenn Isophenylnitromethannatrium unter gleichen Bedingungen angesäuert wird, das System:

$$C_6H_5CH_2NO_2 + NaCl$$

schon nach 3 Stunden, das System:

$$CH_3CH_2NO_2 + NaCl$$

aber erst nach 48 Stunden erreicht. — Wenn dagegen freies Isonitroäthan weniger haltbar erscheint als freies Phenylisonitromethan, so hat das einen anderen Grund. Man kann eben bei derartig labilen Körpern, wie es die Isonitrokörper sind, die sich schon während des Erhitzens auf ihren Schmelzpunkt umlagern, unmöglich Flüssigkeiten mit festen Körpern vergleichen.

2. Wir müssen also, um inbezug auf Haltbarkeit der freien Körper zu vergleichbaren Zahlen zu gelangen, Isoverbindungen von gleichem Aggregatzustand und von möglichst gleichem Schmelzpunkt betrachten. Also z. B. Isonitroäthan mit Isonitromethan (Flüssigkeiten), Isophenylnitromethan (Smp. 84°) mit Isobromphenylnitromethan (Smp. 90°) oder mit Isophenylnitropropen (Smp. 75°) vergleichen. Alsdann finden wir immer,

1) Ber. 32, 611.

dass mit zunehmender Negativität des Radikals R die Stabilität der i-Form abnimmt.

3. Isonitroacetophenon ist nicht stabiler als Isonitroäthan. Sowohl in Lösung, als auch in freiem Zustande ist das Gegenteil der Fall. Es gelingt auf keine Weise auch nur eine Spur Isonitroacetophenon zu isolieren. Isonitroäthan kann dagegen bei vorsichtigem Arbeiten mit Äther aufgenommen werden und hinterbleibt nach Verdunsten derselben als leicht bewegliche Flüssigkeit, die noch ca. $^1/_2$ Stunde lang Isoreaktion zeigt. Es ist also nicht so unbeständig wie Hantzsch annimmt.

Andererseits ist es mir nicht gelungen, nach Zugabe von verdünnter Schwefelsäure zu Isonitroacetophenonnatrium auch nur noch einen Augenblick lang die i-Form nachweisen zu können. Sie ist also auch in Lösung unvergleichlich weniger haltbar als die des Nitroäthans.

Isomerisierung: → ← **Rück-Isomerisierung:**

Echte Formen:	Verdünnte Natronlauge	ca. 10 %ige Naacetat-Lösung	ca. 10 %ige Seignettesalz-Lösung	Wasser o. andere ionisierende Lösungsmittel	Verdünnte organische Säuren	Stärkere Säure (konz. HCl.)	Dauer der Rückisomerisierung i. Lös. n. Zugabe von 1 Mol. HCl z. Nasalz b. 0°. (n. Hantzsch)	Haltbarkeit der reinen Isoform	**Iso-Formen:**
$CH_3(CH_2)_3CH_2NO_2$ Nitropentan	isomerisiert	nicht	nicht	nicht	nicht	nicht	—	Als Flüssigkeiten mit den folgend. gliedern nicht vergleichbar. — Immerhin ist Isonitroäthan bedeutend länger haltbar als Isonitromethan. —	$CH_3(CH_2)_3CH=NOOH$ flüssig
$CH_3CH_2NO_2$ Nitroäthan	isomerisiert 1 M. $^1/_{32}$ NaOH b. 0° in —45 M.	„	„	„	„	„	48 Stunden		$CH_3CH=NOOH$ flüssig
HCH_2NO_2 Nitromethan	isomerisiert 1 M. $^1/_{32}$ NaOH b. 0° in —15 M	isomerisiert (langsam)	„	„	„	„	15 Minuten		$HCH=NOOH$ flüssig
$C_6H_5CH_2NO_2$ Phenylnitromethan	isomerisiert schneller	isomerisiert schneller	„	„	„	„	—	ca. 3 Tage	$C_6H_5CH=NOOH$ S.-P. 84°
$(p)NO_2C_6H_4CH_2NO_2$ Nitrophenylnitromethan.	„	„	?	„	„	„	—	ca. 12 Stdn.	$NO_2C_6H_4CH=NOOH$ S.-P. 91°
$C_6H_5-CH=CH-CH_2NO_2$ Phenylnitropropen.	„	„	isomerisiert	„	„	„	—	ca 2 Stdn.	$C_6H_5CH=CH-CH=NOOH$. S.-P. 75°.
$O_2N \diagdown H_3C \diagup CHNO_2$ Dinitroäthan.	„	„	„	isomerisiert (spurenweise)	„	„	Dauer durch die Leitfähigkeit kaum noch messbar	überhaupt nicht existenzfähig	$H_3C \diagdown O_2N \diagup C=NOOH$ nur in Lösg. bekannt.
$CH_3COCH_2NO_2$ Nitroaceton.	„	„	„	isomerisiert	z. T. isomerisiert	„	Rückisomerisierung tritt erst ein nach Zugabe von mehr als 1 Mol. Säure — dann aber momentan!	„	$CH_3COCH=NOOH$ nur in Lösg. bekannt.
$C_6H_5COCH_2NO_2$ Nitroacetophenon.	„	„	„	„	„	„		„	$C_6H_5COCH=NOOH$ nur in Lösg. bekannt.
$O_2N \diagdown O_2N \diagup CHNO_2$ Nitroform.	„	„	„	„	isomerisiert	z. T. isomerisiert		„	$O_2N \diagdown O_2N \diagup C=NOOH$ nur in Lösg. bekannt.

III.

Kondensationsversuche mit ω-Nitroacetophenon.

Das ω-Nitroacetophenon $C_6H_5COCH_2NO_2$ wurde zuerst von Lukas[1]) durch Umsetzen von Phenacyljodid mit Silbernitrit dargestellt mit einer Ausbeute von 5 % der Theorie. Vor kurzem haben Thiele und Häckel[2]) dasselbe aus Phenylnitroäthylen erhalten und zu einem leicht zugänglichen Körper gemacht. Es sei erwähnt, dass fast zu gleicher Zeit die ebenfalls elegante Darstellungsweise für Nitroaceton aus Mesityloxyd von Harries[3]) veröffentlicht wurde. Wir besitzen also jetzt für beide α-Nitroketone, die früher nur durch die schlechte Ausbeuten ergebende Umsetzung mit Silbernitrit gewonnen werden konnten, gute Darstellungsmethoden.

Die im Nitroacetophenon vorliegende Methylengruppe scheint auf den ersten Blick zur Kondensation ausserordentlich geeignet zu sein. Sei es, dass man die Beweglichkeit der Methylenwasserstoff-Atome auf die Nachbarschaft zweier stark negativer Gruppen zurückführt, sei es, dass man mit Werner an dem C-Atom der Methylengruppe, dessen Affinität durch die beiden an ihm haftenden Atomkomplexe nur schwach in Anspruch genommen wird, viel freie Valenz annimmt.

Dennoch gelang es nicht, das Nitroacetophenon zu kondensieren, weder mit Benzaldehyd noch mit Anisaldehyd. Alle Kondensationsmittel wurden in Anwendung gebracht. Kohlensaures- und Ätzalkali, Methylalkoholisches-Kali, Äthylat, Natriumamid, Piperidin, Pyridin, Chinolin, Diäthyl- und Triäthyl-Amin;

1) Ber. 32, 601.
2) Ann. 325.
3) Ann. 319, 250.

ferner: Chlorzink, Phosphorpentachlorid, Essigsäure-Anhydrid, konz. Schwefelsäure, Salzsäure, Bromwasserstoff, Ammonacetat wurden versucht. Auch wurden alle in den verschiedensten Lösungsmitteln und Modifikationen probiert. Die dabei gemachten Erfahrungen sind folgende:

Mit alkalischen Kondensationsmitteln fand meist leicht, zuweilen heftig, besonders mit organischen Basen unter sichtlicher Wasserabspaltung Reaktion statt. Das entstehende Produkt war aber in jedem Falle eine gelbe bis rote Schmiere, aus der sich höchsten etwas Benzoësäure isolieren liess.

In saurer Lösung dagegen wurde das Keton erst nach längerem Kochen mit dem betreffenden Kondensationsmittel verändert; der Benzaldehyd wurde unverändert zurückerhalten. Die dabei vor sich gehende Reaktion war sehr interessant. Es vereinigten sich nämlich beim Kochen mit konz. Schwefelsäure oder Essigsäureanhydrid in Eisessig 2 Moleküle Nitroacetophenon unter Wasserabspaltung zu dem Hollemann'schen Diphenyldinitrosacyl oder Dibenzoylglyoximperoxyd:[1])

$$2C_6H_5COCH_2NO_2 \xrightarrow[\text{Mittel}]{\text{Wasserentziehendes}} \begin{matrix} C_6H_5COC=NO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_5COC=NO \end{matrix} + 2H_2O$$

Dibenzoylglyoximperoxyd

Da diese Reaktion vollständig quantitativ verläuft, erscheint sie von besonderem Interesse, denn es ist nicht ausgeschlossen, dass auch andere primäre Nitrokörper ähnlicher Konstitution diese Reaktion zeigen und so allgemein zu Körpern der Konstitution

$$\begin{matrix} R-C=NO \\ | \quad\quad | \\ R-C=NO \end{matrix}$$

führen werden.

In einem anderen Falle, nämlich beim Einleiten von BrH in das in Eisessig gelöste Keton, verlief die Reaktion so, dass

1) Vergl. Absch. IV.

unter Abspaltung der Nitrogruppe eine Kondensation stattfand. Es bildete sich:

$$C_6H_5 - CO - CHBr - CHBr - C_6H_5$$

Benzilidenacetophenondibromid.

Ich denke mir den Reaktionsverlauf so, dass aus Nitroacetophenon durch die Einwirkung des konz. BrH zuerst die Nitrogruppe abgespalten wurde; also:

$$C_6H_5COCH_2NO_2 \xrightarrow[\text{Eisessig}]{BrH} C_6H_5COCH_2Br + NO_2H$$

Ein analoger Fall hiefür würde die Abspaltung der Nitrogruppe durch konz. Chlorwasserstoff bei den Nitrolsäuren sein:

$R - C(NOH)(NO_2)$ giebt mit konz. HCl: $R - C(NOH)(Cl)$

also einen Chlorisonitrosokörper.

Das gebildete $C_6H_5COCH_2Br$ Phenacylbromid konnte dann weiter mit Benzaldehyd reagieren

$$C_6H_5COCH_2Br \quad O = CH - C_6H_5$$

— unter Wasseraustritt und Anlagerung von BrH an die entstehende Doppelbindung — zu:

$$C_6H_5CO - CHBr - CHBr - C_6H_5.$$

Durch die im Reaktionsverlaufe gebildete NO_2H war ein Teil des Bromwasserstoffs oxydiert worden, so dass der Eisessig etwas freies Br enthielt, während das gebildete Dibromid sich krystallinisch ausschied.

Die Kondensationsversuche hatten somit ergeben, dass das mit alkalischen Kondensationsmitteln scheinbar sich bildende Produkt vollständig verschmierte und verharzte, dass dagegen in

saurer Lösung überhaupt keine Kondensationserscheinung eintrat, sondern anderweitige Reaktionen erfolgten.

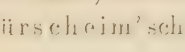
Es sind nun bis jetzt überhaupt keine Kondensationsprodukte primärer Nitrokörper in saurer Lösung, also durch Reaktion der echten Nitroform $R-CH_2NO_2$ erhalten worden. Ebenso wie beim Nitroacetophenon führten auch Kondensationsversuche mit Phenylnitropropylen zu keinem Resultat. Herr Lange[1]) im hiesigen Laboratorium hat versucht, Phenylnitromethan sauer zu kondensieren, ebenfalls ohne Erfolg; obgleich Kondensationsprodukte desselben mittelst Diäthylamin schon von Klövenagel dargestellt sind. In der Literatur fiel mir nur ein einziger Fall auf, in dem ein primärer Nitrokörper scheinbar sauer oder wenigstens neutral, also als echte Nitroform kondensiert wurde. Dies ist die Kondensation von Nitroäthan und Benzaldehyd mittelst Chlorzink im Einschmelzrohr von Priebs[2]). Die Reaktion geht erst bei ca. 140° vor sich und gibt eine so schlechte Ausbeute, dass man sie als Gegenbeweis kaum anführen könnte. Trotzdem suchte ich auch diesen Fall klarzulegen. Ich fand nun, dass beim Erhitzen von $ZnCl_2$ und Nitromethan im Einschlussrohr auf die von Priebs angewandte Temperatur jedenfalls primär Ammoniak gebildet werden muss. Das Einschlussrohr enthält nämlich nach 2stündigem Erhitzen auf 140° eine Zinkverbindung, die beim Erwärmen mit Natronlauge in Strömen Ammoniak entwickelte. Übrigens hatte auch Priebs als Nebenprodukt Benzamid erhalten, was demnach dieser primären Ammoniakbildung zuzuschieben ist. Die Priebs'sche Kondensation ist somit auch nur eine Reaktion der Isoform. Dass die Isoformen aber leicht zur Kondensation zu bringen sind, scheint bei der überhaupt sehr grossen Reaktionsfähigkeit der Isonitrogruppen selbstverständlich.

Angesichts dieser merkwürdigen Tatsache, dass sich die primären echten Nitrokörper, wenn sie eine CH_2-Gruppe ent-

1) Privatmitteilung.
2) Ann. 225, 354.

halten, nicht ebenso wie z. B. Acetessigester oder Malonsäureester kondensieren lassen, möchte ich auf die in der Einleitung gestreifte Flürscheim'sche Formulierung zurückkommen.

Dieser formuliert die primären Nitrokörper als:



also ohne Methylengruppe, was ihre Unfähigkeit zur Kondensation ohne weiteres erkennen lässt.

Im Anschluss an die Kondensationsversuche wurde das Nitroacetophenon noch auf einige andere Reaktionen geprüft. Lukas gibt an, dass ihm die Darstellung des Oxims nicht gelungen sei.[1]) Ebensowenig bekam Harries das Oxim des Nitroacetons,[2]) obwohl letzteres auf indirektem Wege schon Jovitschitsch[3]) erhalten haben will. Lukas führt diese Indifferenz der ω-Nitroketone gegen Hydroxylamin darauf zurück, dass die Körper vielleicht in der Enolform vorlägen. Nachdem es mir nun doch gelungen ist, das Oxim darzustellen, wird diese Annahme unnötig.

Dass Nitroacetophenon in fester Form nicht als Enol vorliegt, dafür spricht seine völlige Indifferenz gegen Acetylchlorid, womit man es ruhig kochen kann, ohne dass Reaktion eintritt. Aber auch in Lösung liegt es sicher nicht als Enol vor. Es lässt sich auch hier weder mit Acetylchlorid noch mit Essigsäure-Anhydrid acetylieren, noch mit Benzoylchlorid in Soda oder Eisessiglösung benzoylieren. Zudem gibt es die gewöhnlichen Ketonreaktionen (Phenylhydrazon und Oximbildung) und schliesslich spricht auch sein Verhalten als primärer Nitrokörper dagegen.

Bei den Oximierungsversuchen hatten die gewöhnlichen Methoden mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda, sowie mit freiem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung auch tatsächlich

1) Ber. 32, 601.
2) Ann. 319, 253.
1) Ber. 30, 1337.

keinen Erfolg. Sie bestätigten nur wieder die ausserordentlich leichte Spaltbarkeit des Nitroacetophenons in neutraler oder alkalischer Lösung in Benzoesäure und Nitromethan:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO & CH_2NO_2 \\ OH & H \end{matrix}$$

welche der Säurespaltung des Acetessigesters vergleichbar ist. Es entstand nämlich bei diesen Versuchen, welche nach einigen Tagen, sobald Fehling'sche Lösung nicht mehr reduziert wurde, aufgearbeitet wurden, jedesmal quantitativ Benzhydroxamsäure und Nitromethan.

Als dagegen in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin, also sauer gekocht wurde, erhielt ich das Oxim quantitativ.

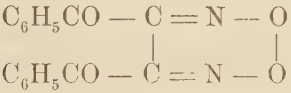
Charakteristisch für das Nitroacetophenon ist die Leichtigkeit mit der seine Ketongruppe in Eisessiglösung mit Anilin reagiert unter Bildung eines gelbgefärbten Anils. Es teilt diese Reaktion mit seinem Analogon, dem Nitroaceton.

Blausäure, Halogenwasserstoffsäure, sowie Natriumbisulfit liessen sich nach den gewöhnlichen Methoden nicht anlagern. Dass Blausäure-Anlagerung durch den Einfluss acidificierender Gruppen erschwert wird, ist bekannt.[1])

1) Ber. 25, 2728; 27, 1517.

Spezielles.

Dibenzoylglyoximperoxyd



Wasserabspaltung aus ω-Nitroacetophenon.

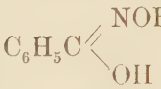
10 g Keton werden in 100 ccm Eisessig gelöst, 2 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben und dann 5 Minuten lang auf dem Drahtnetz heftig gekocht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit viel Wasser. Das Dibenzoylglyoximperoxyd scheidet sich als breiige Masse ab und wird nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank fest. Einfacher aber ist es, die Masse gleich durch Dekantieren mit kaltem Wasser auszuwaschen und dann aus absolutem Alkohol umzukrystallisieren. Das so erhaltene Produkt zeigt gleich den Smp. 87° und auch die anderen von Hollemann[1]) bezeichneten Eigenschaften, der den Körper bereits auf anderem Wege erhielt. Ausbeute fast theoretisch.

Eine Stickstoffbestimmung ergab: 0,1907 g gaben 15,6 ccm N. bei 19,5° und 755 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N 9,32 %	9,53 %.

2) Ber. 20, 3359; 21, 2835.

Spaltung des Nitroacetophenons durch Hydroxylamin in Benzhydroxamsäure



Molekulare Mengen Keton, Soda und salzsaures Hydroxylamin wurden in Wasser gelöst 3 Tage bis zum Verschwinden der Fehling'schen Reaktion stehen gelassen. Mit verdünnter H_2SO_4 wurde vorsichtig tropäolin-sauer gemacht und mit Essigäther ausgeschüttelt.

Aus dem Essigäther krystallisiert ein rötlich weisser Körper, der nach Umkrystallisieren aus 3 Teilen Äther und 1 Teil Benzol den Smp. 127° zeigte. Ausbeute fast theoretisch.

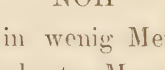
Durch die Analyse sowohl, als auch durch die intensive Eisenchloridreaktion wurde der Körper als Benzhydroxamsäure charakterisiert.

I. 0,1351 g gaben 0,3045 CO_2 und 0,0600 H_2O.
II. 0,1901 g gaben 16,9 ccm N bei 9° und 712,5 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I	II
C	61,31 %	61,47 %	—
H	5,10 %	4,93 %	—
N	10,22 %	—	10,02 %

Neben der Benzhydroxamsäure wurde als zweites Spaltungsprodukt Nitromethan nachgewiesen.

Nitroacetophenonoxim



Das Keton wird in wenig Methylalkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das salzsaure Hydroxylamin ist dann völlig in die Lösung übergegangen.

Es wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die über $CaCl_2$ getrocknete ätherische Lösung hinterlässt das Oxim als krystallinische Masse.

Nach Umkrystallisieren aus Chloroform lange wasserhelle Nadeln. Smp. 98°. Ausbeute fast theoretisch.

0,1315 g gaben 24 ccm N bei 14° und 768 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N 15,55 %	15,52 %.

Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigäther, Benzol. Schwer löslich in Chloroform und Wasser; unlöslich in Ligroin.

Es zeichnet sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus; der schön krystallisierte Körper verschmiert aber nach einigen Wochen.

Nitroacetophenonanil

$$C_6H_5C - CH_2NO_2$$
$$\|$$
$$N - C_6H_5$$

5 g Keton gelöst in 50 ccm Eisessig werden mit 5 g Anilin (dopp. Molekül) 2 Stunden unter Rückfluss gekocht.

Bei Anspritzen mit Wasser krystallisiert das Anil aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol prachtvolle zitronengelbe Nädelchen. Smp. 124,5°.

0,1897 g gaben 19,7 ccm N bei 8° und 712 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N 11,66 %	11,71 %.

Im Folgenden stelle ich die im Laufe der erfolglosen Kondensationsversuche erhaltenen Körper kurz zusammen:

Natrium- und Kaliumsalz des Nitroacetophenons

$$C_6H_5COCH = NOOMe$$

Nach der Priebs'schen Angabe durch Anschütteln mit Alkalicarbonat erhält man die Salze in Lösung. Nach Häckel

mittelst methylalkoholischen Kalis aus alkoholischer Lösung gefällt, sind sie in so feiner Verteilung, dass sie sich nur schwer filtrieren lassen.

Am zweckmässigsten habe ich es gefunden, die methylalkoholische Lösung des Ketons mit einer alkoholischen Lösung von 1 Molekül krystallisiertem Alkaliacetat zu versetzen Das betreffende Salz scheidet sich alsdann quantitativ als weisses krystallinisches Pulver ab.

Die Salze sind in allen Lösungsmitteln unlöslich, ausgenommen Wasser und Aceton, worin sie schwer löslich sind.

Silbersalz

$$C_6H_5 — CO — CH = NOOAg.$$

1,87 g Na-salz in ca. 200 ccm Wasser gelöst, wurden mit einer konz. Silberlösung (1,71 g) versetzt, wobei das Silbersalz in gelben Flocken fällt.

In heissem Wasser etwas löslich, krystallisiert es daraus in feinen gelben Nädelchen.

0, 1991 g gaben geglüht 0,0787 g met. Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag 39,70 %	39,53 %

Die Lichtempfindlichkeit des Salzes ist sehr gering. Im direkten Sonnenlicht zeigt das trockene Salz erst nach Stunden geringe Schwärzung.

Das Silbersalz wurde dargestellt in der Erwartung, dass es zu doppelten Umsetzungen befähigt sein würde, was sich hier jedoch ebensowenig, wie bei anderen Isonitrosalzen bestätigte. Mit Jodmethyl, Acetylchlorid, Benzoylchlorid etc. wurden keine isolierbaren Körper erhalten. Die einzige glatte Umsetzung, die es gab, war die mit molekularem Jod:

$$C_6H_5 — CO — CH = NOOAg + J_2 = C_6H_5COCHJNO_2 + AgJ.$$

Dabei addiert sich das Jod jedenfalls intermediär an die doppelte Bindung.

Jodnitroacetophenon

$C_6H_5 \cdot CO — CHJNO_2$.

Die Darstellung muss in der Dunkelkammer vorgenommen werden da der Körper am Licht, besonders in Lösung sehr leicht Jod abspaltet.

In einer Stöpselflasche wird trockenes, fein gepulvertes Silbersalz in soviel Chloroform verteilt, dass ein dünner Brei entsteht.

Hierzu wird unter Umschütteln 1 Mol. Jod in Chloroform-Lösung gegeben. Die Farbe des Jods verschwindet solange, bis gerade 1 Mol. zugesetzt ist. Gleich nach vollendeter Umsetzung wird vom gebildeten Jodsilber abfiltriert. Die so erhaltene Chloroformlösung wird bis zur beginnenden Trübung mit Ligroin versetzt und dann in Kältemischung gestellt. Das Jodketon scheidet sich in Nädelchen ab.

Zur Reinigung wird es nochmals in Benzol gelöst und mittels Ligroin in der Kältemischung wieder abgeschieden. Schöne, grünlich weisse Nädelchen. Smp. 79,5°.

I. 0,2982 g gaben 12 ccm N bei 19° und 756 mm.

II. 0,2446 g gaben 0,0905 met. Silber = 0,1064 g Jod.

Berechnet:	Gefunden:
N 4,36 %	4,59 %
J 43,64 %	43,49 %.

Das fertige Präparat beginnt nach einigen Stunden unter Jodabscheidung sich zu zersetzen.

Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin.

In ätherischer und alkoholischer Lösung geht die Jodabscheidung viel schneller vor sich als in Chloroform und Benzol.

Mit Ammoniak und Alkalien geht es mit tief gelber Farbe in Lösung. Silbernitrat fällt ein orangefarbenes Silbersalz, das auf Ton gestrichen aber schnell verschmiert.

Versuche, aus dem Jodketon das Jod mittelst fein verteilter Metalle herauszunehmen, misslangen, indem kein einheitliches Produkt zu erhalten war.

Piperidinsalz des Nitroacetophenons

$C_6H_5COCHNOOH \cdot C_5H_{10}(NH)$.

Das Salz wurde bei Kondensationsversuchen mit Piperidin erhalten.

1 Mol. Keton wird auf dem Wasserbade in möglichst wenig Essigäther gelöst. Zu der noch warmen Lösung gibt man 1 Mol. Piperidin und lässt erkalten. Nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung des ω-Nitroacetophenonsauren Piperidins in grossen Krystallen.

Aus Essigäther umkrystallisiert hellgelb-weisse Prismen. Verkohlen beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

I. 0,2611 g gaben 0,5980 CO_2 und 0,1792 H_2O.

II. 0,2339 g gaben 22,7 ccm N bei 19,5° und 753 mm.

Berechnet:	Gefunden:
C 62,40 %	62,08 %
H 7,20 %	7,62 %
N 11,20 %	11,02 %.

Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Gibt Eisenchloridreaktion.

Benzylidenacetophenondibromid

$C_6H_5 - CO - CHBr - CHBr - C_6H_5$.

Molekulare Mengen Nitroacetophenon und Benzaldehyd werden bei gewöhnlicher Temperatur mit bei 0° gesättigtem BrH-Eisessig übergossen, bis alles zu einer dunkel gefärbten dicklichen Flüssigkeit gelöst ist. Das Kölbchen bleibt 2—3 Tage gut verstopft stehen. Es scheiden sich am Boden dicke weisse Krystalle ab, diese werden mit Eisessig nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Weisse Nadeln, Smp. 159°.

Der Rest wird aus der Mutterlauge mit Wasser als rote Flocken ausgeschieden, ist aber ebenfalls nach einmaligem Umkrystallisieren rein.

I. 0,3470 g gaben 0,6204 CO_2 und 0,1123 H_2O.

Berechnet:		Gefunden:
H	3,26 %	3,56 %
C	48,91 %	48,76 %.

Da bereits Claissen[1]) das Benzylidenacetophenondibromid beschrieben hat, den Smp. aber 156—57° angibt, so wurde nach der Claissen'schen Methode eine Vergleichsubstanz hergestellt. Die Mischprobe ergab die Identität beider Körper; jedoch konnte das Claissen'sche Präparat erst nach 3maligem Umkrystallisieren auf den Smp. 159° gebracht werden.

Der Schmelzpunkt des Benzylidenacetophenondibromids ist demnach 159°.

1) Ber. 14, 2464.

Anhang:

Auf eine während des Drucks erschienene Arbeit von H. Wieland, Ann. 328, 154 und Ber. 36, 2558 muss hier hingewiesen werden.

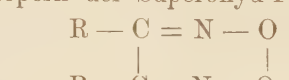
Wieland beschreibt hier das Benzalnitroacetophenon, dessen Darstellung ich durch direkte Kondensation von Benzaldehyd und Nitroacetophenon vergeblich versucht hatte. Er erhält es aus dem beim Einleiten von nitrosen Gasen in Benzalacetophenon (Claissen) entstehenden Benzalacetophenondinitrür durch Einwirkung verdünnten Alkalis, während die Anwendung stärkeren Alkalis ihn weiter zu einer neuen Darstellungsmethode für α-Nitroacetophenon führt.

IV.

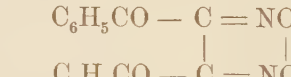
Benzoylmethylnitrolsäure und ihre Zersetzungsprodukte.

A. Allgemeines.

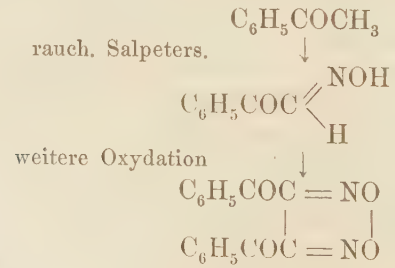
Von den Körpern der Superoxyd-Formel



den sogenannten Glyoximperoxyden ist wohl der bekannteste das Hollemann'sche Diphenyldinitrosacyl oder Dibenzoylglyoximperoxyd:[1])

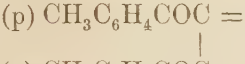


Der Körper bildet sich, wenn Acetophenon mit roter Salpetersäure behandelt wird. Jedoch wurde er auch dann erhalten, als Nitrosoacetophenon und konz. Salpetersäure zusammengebracht wurden. Hollemann nimmt darum an, dass die Reaktion durch Oxydation des primär sich bildenden Nitrosoketons zustande komme, also:



1) Hollemann, Ber. 20, 3359; Ber. 21, 2835.

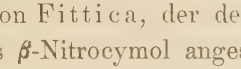
Andere aromatische Ketone — substituierte Acetophenone — von Hollemann ebenfalls der Einwirkung rauchender Salpetersäure unterworfen, gaben analoge Körper. Es entstand aus Cymol das



Di(p)tolyldinitrosacyl [1])

welches übrigens von Fittica, der den Körper schon erhalten hatte, irrtümlich als β-Nitrocymol angesehen wurde.

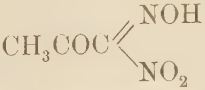
Aus (p)Acetylanisol entstand ebenso:



Dianisyldinitrosacyl [2]).

Die Einwirkung von Salpetersäure auf aliphatische Ketone ist nun ebenfalls schon oft Gegenstand der Untersuchung gewesen, doch wurde dabei meist nur weitgehende Zersetzung konstatiert. Erst Behrend und seinen Schülern gelang es, die Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton klarzustellen. Die Resultate sind in drei glänzenden Annalenarbeiten veröffentlicht [3]).

Behrend erhielt als Hauptprodukt der Einwirkung von konz. Salpetersäure — die, wie er ausdrücklich betont, zur Einleitung der Reaktion etwas salpetrige Säure enthalten muss — auf Aceton die Acetylmethylnitrolsäure:



welche aber z. T. schon während der Darstellung in ein dickflüssiges Öl übergegangen war. Ebenso ging die fertige Nitrolsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Entwicklung

1) Ber. 20, Ref. 373.
2) Ber. 25, Ref. 683.
3) Ann. 277, 317; 283, 222; 309, 241.

von salpetriger Säure in dieses Öl über, in welchem Behrend das dem Dibenzoylglyoximperoxyd analoge Diketon:

$$\begin{array}{l} CH_3 - CO - C = NO \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \qquad\;\; | \\ CH_3 - CO - C = NO \end{array}$$

wenigstens insofern nachwies, als er durch Behandeln des Öls mit salzsaurem Hydroxylamin den sogenannten Triller'schen Körper:

$$\begin{array}{l} CH_3 - C \text{———} C = N - O \\ \qquad\;\; \| \qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\;\; NOH \qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\;\; NOH \qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\;\; \| \qquad\quad | \qquad\quad | \\ CH_3 - C \text{———} C = N - O \end{array}$$

also das Dioxim des Ketons erhielt. Er formuliert die Reaktion dementsprechend in 2 Phasen:

$$\text{a)}\quad 2\,CH_3COC\begin{array}{l}\diagup NOH \\ \diagdown NO_2\end{array} = (CH_3COC = NO)_2 + 2\,HNO_2.$$

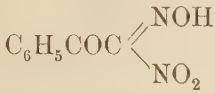
$$\text{b)}\quad (CH_3COC = NO)_2 + 2\,N\begin{array}{l}H_2 \\ OH\end{array} = (CH_3C - C = NO)_2.$$

Wenn Behrend trotz vieler Versuche das Diacetylglyoximperoxyd selbst in einer zur Analyse hinreichenden Menge nicht erhalten konnte, so scheint dies demnach nur im Wesen dieses Körpers, d. h. in leichter Zersetzbarkeit oder Isolierungsschwierigkeiten [1]) zu liegen.

Durch die vorliegende Arbeit soll nun bewiesen werden, dass die Dibenzoylglyoximperoxyd-Bildung genau wie bei der Behrend'schen Reaktion über die entsprechende Nitrolsäure als Zwischenprodukt vor sich geht.

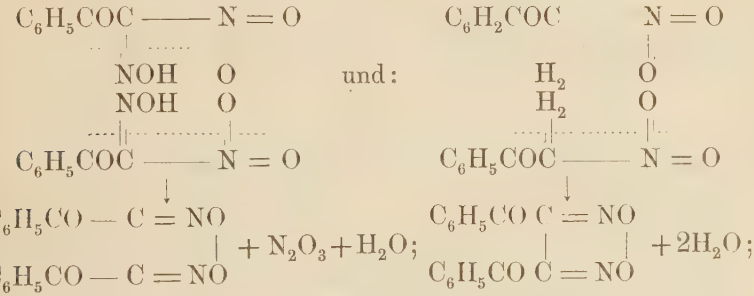
1) Übrigens bietet auch das Dibenzoylglyoximperoxyd gewisse Isolierungsschwierigkeiten. Wenn es eine gewisse Menge Verunreinigungen enthält, kann es selbst aus konz. alkohol. Lösung nur mit Mühe unter Zuhilfenahme eines Kältegemisches und Reiben mittelst Glasstabs wieder herausgeholt werden.

Es gelang mir reine Benzoylmethylnitrolsäure:



darzustellen. Sie wurde erhalten als Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure auf α-Nitroacetophenon. Es ergab sich, dass dieselbe einen — besonders bei Gegenwart von nitrosen Dämpfen — ausserordentlich zersetzlichen Körper darstellt vom Smp. 54°, der unter Abspaltung von salpetriger Säure glatt in Dibenzoylglyoximperoxyd übergeht.

Die Reaktion ist übrigens der im vorigen Abschnitte[1]) behandelten vollkommen analog, nur dass hier salpetrige Säure, dort Wasser abgespalten wird, nämlich:



Demnach scheint es nicht mehr zweifelhaft, dass bei der Hollemann'schen Reaktion, d. h. bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure auf die fettaromatischen Ketone, ganz ebenso wie in der Fettreihe die betreffende Nitrolsäure entsteht, von deren Beständigkeit es dann abhängt, ob diese als solche isoliert, oder nur ihre Zersetzungsprodukte, die Glyoximperoxyde, gefasst werden können.

Es besteht also zwischen der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Acetophenon und Aceton kein prinzipieller Unterschied. In beiden Fällen entstehen über die Isonitrosoketone zunächst die Nitrolsäuren. Während aber die Benzoylmethylnitrolsäure, vor allem bei Gegenwart nitroser Dämpfe, ausserordentlich unbeständig ist, lässt sich die Acetylmethylnitrolsäure

1) Vergl. S. 41.

wenigstens noch in geringer Menge — 3 g aus 20 g Aceton — aus dem Nitrosen-Gemisch isolieren.

Bei ihrer Zersetzung gehen beide in die entsprechenden Glyoximperoxyde über. Da dadurch die salpetrige Säure immer regeneriert wird, so erklärt es sich auch, warum zur Einleitung der Reaktion nur wenig davon erforderlich ist.

Die Hollemann'sche Reaktion ist also nicht mehr als einfacher Oxydationsprozess aufzufassen. Sie verläuft vielmehr über folgende Phasen:

1. $C_6H_5COCH_3$ Acetophenon

2. $C_6H_5COC\begin{cases} NOH \\ H \end{cases}$ Isonitrosoacetophenon

3. $C_6H_5COC\begin{cases} NOH \\ NO_2 \end{cases}$ Benzoylmethylnitrolsäure

4. $\begin{array}{l} C_6H_5COC = NO \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5COC = NO \end{array}$ Dibenzoylglyoximperoxyd oder Diphenyldinitrosacyl.

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung fand ich in einer Abhandlung von Jovitchitch[1]), die mir leider jetzt erst nach Beendigung meiner Arbeit in die Hände fiel. Jovitchitch führt den Beweis, dass die Bildung des Azdioxazincarbonsäureesters:

$$\begin{array}{l} C_2H_5CO_2C = N - O \\ \quad\quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\;\; | \\ C_2H_5CO_2C = N - O \end{array}$$

ebenfalls über die entsprechende Nitrolsäure:

$C_2H_5CO_2C\begin{cases} NOH \\ NO_2 \end{cases}$ Essigesternitrolsäure

erfolgt.

Früher nahm man auch hier an, dass die Reaktion in einer einfachen Oxydation des intermediär entstehenden

1) Ber. 35, 150.

$$C_2H_5CO_2C\begin{cases}NOH\\H\end{cases}$$ Oximidoessigsäureesters

bestehe [1]).

Nach alledem erscheint es wohl schon jetzt gerechtfertigt, allgemein die Glyoximperoxyde der Formel:

$$\begin{array}{ccccc} R & - & C & = & NO \\ & & | & & | \\ R & - & C & = & NO \end{array}$$

als neue Zersetzungsprodukte der Nitrolsäuren anzusehen. Diese Zersetzung ist in den 3 besprochenen Fällen streng bewiesen, nämlich:

1. bei der Acetylmethylnitrolsäure (Behrend),
2. bei der Essigesternitrolsäure (Jovitchitch),
3. bei der Benzoylmethylnitrolsäure (Verf.)

in einer weiteren Anzahl von Fällen ist sie höchst wahrscheinlich gemacht [2]).

Darstellung der Benzoylmethylnitrolsäure aus ω-Nitroacetophenon.

Dieselbe wurde zunächst nach der von V. Meyer zur Darstellung der Nitrolsäuren angewandten Methode versucht. Es wurde also eine Lösung von Nitroacetophenonnatrium:

$$C_6H_5COC\begin{cases}NOONa\\H\end{cases}$$

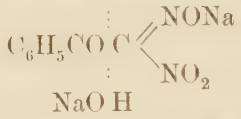
mit Natriumnitrit gemischt und dann allmählich verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Es wurde jedoch stets ein unreines, in Zersetzung begriffenes Produkt erhalten, aus dem nur Benzoesäure und das Zersetzungsprodukt der Nitrolsäure Dibenzoylglyoximperoxyd isoliert werden konnte. Wie sich später

1) Cramer, Ber. 25, 718.

2) Vergl. Scholl, Ber. 23, 2496. Beckmann, Ber. 22, 1592. Angeli, Ber. 24, 1305; 26, 527, 593. Wieland, Ann. 36, 213.

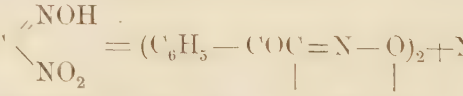
Die Verfolgung der Zersetzung bei der einfachsten, der Methylnitrolsäure, welche nach angestellten Vorversuchen zu demselben Resultat zu führen scheint, hoffe ich demnächst in Angriff nehmen zu können.

herausstellte, ist die Nitrolsäure nur in saurer Lösung einige Zeit haltbar. In alkalischer, also als Salz, wird sie dagegen in wenigen Sekunden quantitativ in benzoesaures Natrium und einem anderen, beim Ansäuern in der wässerigen Lösung bleibenden Körper, voraussichtlich Methylnitrolsäure, gespalten:



Von der im vorigen Abschnitt konstatierten Tatsache ausgehend, dass das Nitroacetophenon auch in schwach saurer Lösung noch in Isoform vorliegt, wurde deshalb in oxalsaurer Lösung die Darstellung der Nitrolsäure versucht. Das Nitroacetophenon wurde fein gepulvert mittelst Turbine in viel Wasser suspendiert bezw. z. T. gelöst, mit Natriumnitrit gemischt und dann mit Oxalsäure versetzt. Um eine Reaktion herbeizuführen, war eine Temperatur von ca. 25 ° erforderlich. Die nun entstehende Nitrolsäure, welche im Wasser gelöst blieb, wurde ausgeäthert. Ich erhielt dieselbe in einer Ausbeute von 25—30 % des angewandten Nitroacetophenons. Jedoch lässt sich die Darstellung, da eine gewisse Schnelligkeit in der Aufarbeitung geboten ist, wegen der grossen Wassermenge nur in kleinen Portionen — am besten 3 g — auf einmal ausführen.

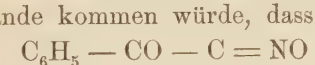
Der Übergang der Nitrolsäure in Dibenzoylglyoximperoxyd unter Abspaltung von salpetriger Säure:



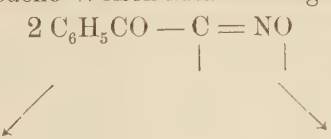
findet ausserordentlich leicht statt. Die Reaktion beginnt allmählich von selbst und gleichgiltig, ob man die Säure im Exsiccatar oder an der Luft aufbewahrt, ist sie nach 12 Stunden vollständig in Dibenzoylglyoximperoxyd übergegangen, das als dickflüssiger, farbloser Syrup hinterbleibt. Erwärmt man die Nitrolsäure dagegen auf ihren Schmelzpunkt 54 °, so findet die Reaktion momentan statt, die salpetrige Säure entweicht in Strömen. Die in Lösung befindliche Nitrolsäure zersetzt sich

schon, wenn sie längere Zeit einer 0° übersteigenden Temperatur ausgesetzt ist.

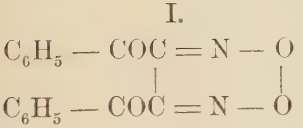
Bei diesen Zersetzungen wurde der von Hollemann neben Dibenzoylglyoximperoxyd als Nebenprodukt erhaltene Körper vom Smp. 179° nur in sehr geringer Menge beobachtet. Jedoch bildet sich derselbe etwas mehr bei der allmählichen Zersetzung der Nitrolsäure an der Luft oder in Lösung, als bei der spontanen Zersetzung auf dem Wasserbade, wie ich sie zur Gewinnung des Dibenzoylglyoximperoxyd gewöhnlich vornahm. Nach Analogie des Schmitz'schen und Triller'schen Körpers scheint derselbe nach Steffens [1]) nicht ein Polymeres, sondern ein Isomeres des Dibenzoylglyoximperoxyds zu sein, was dadurch zustande kommen würde, dass der Rest:



sich auf 2 verschiedene Weisen zusammenlagern kann, nämlich:

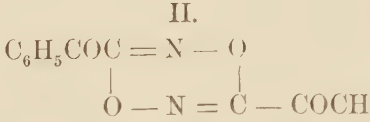


I.



Dibenzoylglyoximperoxyd

II.



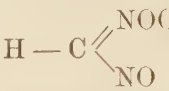
Körper vom Smp. 179°.

Der Umstand, dass ein Übergang des fertigen Dibenzoylglyoximperoxyd in den zweiten Körper niemals beobachtet wurde, würde für diese Formulierung sprechen.

Dass die Benzoylmethylnitrolsäure in alkalischer Lösung gespalten wird, wurde bereits oben erwähnt. Interessanter Weise verläuft diese Spaltung sobald man einen Überschuss von Alkali anwendet, etwas anders. Als erstes Spaltungsprodukt entsteht zwar wiederum Benzoesäure — und zwar quantitativ — als zweites jedoch nicht Methylnitrolsäure, sondern ein im Wasser

1) Steffens, Ann. 309, 241.

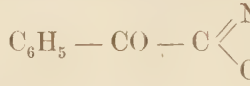
gelöst bleibender Körper von intensiv blaugrüner Farbe. Da die Methylnitrolsäure selbst farblos ist, wird in dem erhaltenen Körper ihr Isomeres das



Nitrosoisonitromethan

vermutet. Die Entstehung dieses Körpers kann vorläufig nur dadurch motiviert werden, dass hier in stark alkalischer Lösung gearbeitet wird, bezw. Spaltung eintritt, während die Darstellung der Methylnitrolsäure sonst in neutraler, bezw. saurer Lösung erfolgt. Die nähere Untersuchung des Körpers wurde vorläufig unterbrochen, als nicht in den Rahmen der Arbeit gehörig.

Um die Benzoylmethylnitrolsäure auch durch ein Derivat zu charakterisieren, wurde die Nitrogruppe durch konz. HCl gegen Chlor ausgetauscht; ich erhielt dadurch das bereits durch Claissen[1]) auf anderem Wege dargestellte:



Chlorisonitrosoacetophenon.

1) Ann. 274, 96.

B. Spezielles.

Benzoylmethylnitrolsäure

$$C_6H_5CO-C\begin{matrix}=NOH\\ \diagdown NO_2\end{matrix}$$

3 g fein gepulvertes ω-Nitroacetophenon werden in einem dickwandigen Becherglase in 1 l Wasser durch gehöriges Umrühren mittelst Turbine suspendiert. Durch Zugabe von warmen Wasser wird das Gemenge auf 25° C gebracht. Unter heftigem Umrühren wird dann nacheinander eine Lösung von 3 g Natriumnitrit, dann eine solche von 3 g Oxalsäure zugegeben. Wenige Sekunden nach Zugabe der Oxalsäure geht alles mit schwach gelblicher Farbe in Lösung. In diesem Moment wird die Reaktion durch schnelles Einwerfen einer aus reinem Kochsalz bereiteten Kältemischung unterbrochen. — Es kommt alles darauf an, diesen Moment richtig zu beobachten, da schon einige Sekunden später wieder Trübung und Zersetzung der Nitrolsäure eintritt. — Von nun ab soll die Temperatur während der ganzen Darstellung nicht mehr über 0° steigen. Es wird mit wenig verdünnter Schwefelsäure mineralsauer gemacht und zur Entfernung überschüssiger, salpetriger Säure 3 g in Wasser aufgeschlemmte Sulfanilsäure zugesetzt. Eine Minute später wird das Rühren unterbrochen und schnell in einen bereitstehenden Scheidetrichter, in den man vorher einige Eisstückchen gegeben, unter Zuhilfenahme der Saugpumpe filtriert. Die Nitrolsäure befindet sich im klaren Filtrat und wird zweimal

mit wenig Äther extrahiert. Der Äther wird in einer Kältemischung zwei Stunden über $CaCl_2$ stehen gelassen und dann im Vacuum bei 0° abgedunstet, wobei die Nitrolsäure meist als Öl, das in der Kältemischung durch Reiben mit dem Glasstab erstarrt, seltener direkt als krystallinische Masse zurückbleibt. In jedem Falle wird mit viel eiskaltem Petroläther übergossen, wodurch die Säure rein weiss gewaschen wird. Ausbeute 1 g.

Um Umzukrystallisieren löst man in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur und versetzt das Filtrat mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung. Beim Einstellen in Kältemischung scheidet sich die Benzoylmethylnitrolsäure in blendend weissen, körnigen Krystallen ab. Smp. scharf 54°.

Der Körper beginnt schon bald nach seiner Darstellung allmählich unter Abspaltung von salpetriger Säure in einen Syrup (Dibenzoylglyoximperoxyd) überzugehen. Demnach wurde — trotzdem der Körper, nachdem er kaum $^1/_2$ Stunde im Exsiccator gestanden hatte, zur Analyse gebracht wurde — Kohlenstoff und Wasserstoff ein wenig zu viel, Stickstoff etwas zu wenig gefunden.

I. 0,1800 g gaben 0,3290 CO_2 und 0,0542 H_2O.

II. 0,1758 g gaben 21,4 ccm N bei 13° und 755 mm.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C 49,48 %	49,83 %	—
H 3,09 %	3,34 %	—
N 14,43 %	—	14,29 %.

Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther. Lösung reagiert sauer.

In NaOH löslich mit tiefpurpurroter Farbe, die aber schnell heller wird unter Zersetzung der Nitrolsäure. Sie lässt sich daher aus ihren Salzen durch Säuern nicht mehr abscheiden.

Zersetzung der Benzoylmethylnitrolsäure.

I. Dibenzoylglyoximperoxyd

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CO - C = NO \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \qquad | \\ C_6H_5 - CO - C = NO \end{array}$$

1 g Nitrolsäure wurde auf dem Wasserbade auf Smp.-Temperatur (54 °) gebracht. Unter stürmischer Entwicklung von roten Dämpfen zerfloss sie zu einem farblosen Syrup. Dieser wurde in Alkohol gelöst und die Lösung nach einigen Stunden filtriert. Währenddessen hatte sich ein weisser Körper am Boden angesammelt, der jetzt in Alkohol nicht mehr löslich war. Es war jedoch so wenlg, dass die Substanz von mehreren Versuchen gesammelt werden musste. Sie wurde mit Alkohol ausgekocht, aus Eisessig umkrystallisiert und schmolz dann zwischen 177 und 179 ° unter momentaner Zersetzung. Es war offenbar das oben erwähnte Hollemann'sche Nebenprodukt.

Aus dem Filtrat wurde durch Einstellen in Kältemischung das Dibenzoylglyoximperoxyd abgeschieden. Ausbeute 0,5—0,6 g, also fast quantitativ.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol durch ruhiges Stehenlassen der Lösung, derbe, farblose Prismen. Smp. 87 °.

Der Körper stimmte in seinen Eigenschaften mit dem auf Seite 41 beschriebenen Präparate überein.

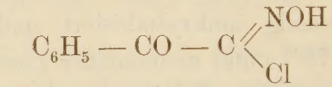
II. Spaltung in Benzoësäure und einen in Wasser mit blaugrüner Farbe löslichen Körper (Nitrosoisonitromethan?)

1 g Benzoylmethylnitrolsäure wurde mit ca. 50 ccm 10%iger NaOH übergossen. Sie ging mit intensiv purpurroter Farbe in Lösung. Die Lösung färbte sich schnell heller und hatte nach einigen Minuten eine gelblichgrüne Farbe angenommen. Jetzt wurde mit verdünnter H_2SO_4 unter Kühlung angesäuert.

Während die Lösung selbst intensiv blaugrün wurde, schied sich Benzoësäure in dichten Flocken aus. Von dieser — 0,6 g, also quantitativ — wurde abfiltriert und das

blaugrüne Filtrat ausgeäthert. Die ebenso gefärbte ätherische Lösung konnte über Natriumsulfat getrocknet werden. Beim Anschütteln mit Natronlauge ging die Farbe mit mehr gelbgrüner Nuance in diese über, beim Ansäuern ging sie blaugrün wieder in den Äther zurück. Beim Einleiten von Ammoniak wurde die Ätherlösung unter Abscheidung eines Salzes entfärbt. Beim Abdunsten des Äthers hinterblieben blaugrüne Tropfen, die aber noch mit etwas Benzoësäure durchsetzt waren. Erwärmt zersetzten sie sich momentan unter Entwicklung von salpetriger Säure. Auf die Haut gebracht riefen sie sofort Blasen hervor. Weitere Versuche wurden damit nicht angestellt.

Chlorisonitrosoacetophenon.



1 g Nitrolsäure wurde in einem Kölbchen in sehr wenig Alkohol gelöst und mit überschüssiger konz. HCl übergossen. Auf dem Wasserbade wird einige Minuten leicht erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorisonitrosoacetophenon in flimmernden Schüppchen ab. Es wird mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute 0,85 g.

Nach Umkrystallisieren aus Benzol breite flimmernde Nadeln, Smp. 132°. Auch in den übrigen Eigenschaften mit dem von Claissen bereits auf anderem Wege erhaltenen Präparat übereinstimmend.

Eine Stickstoffbestimmung ergab: 0,1394 g gaben 9,2 ccm N bei 14° und 754,5 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N 7,65 %	7,70 %.